

Helikal–chirale, stereoreguläre Polyisocyanate als *tropos*–Biaryl–substituierte Organokatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor–Ingenieurs (Dr.–Ing.)
genehmigte Dissertation
vorgelegt von
Dipl.–Ing. Anna Karina Möller aus Fulda




TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Referent:	Prof. M. Reggelin
Korreferent:	Prof. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	21. Oktober 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	07. Dezember 2009

Darmstadt 2009

Für meine Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Reggelin am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit April 2005 durchgeführt.

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen Personen bedanken, die mich auf unterschiedliche Weise unterstützt und damit zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich natürlich *Prof. Dr. M. Reggelin* für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die angenehme Form der Betreuung, die ein eigenständiges Arbeiten ermöglichte.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanke ich mich für die freundschaftliche Hilfsbereitschaft und die ausgezeichnete Atmosphäre, in der es ein Vergnügen war zu arbeiten.

Insbesondere meinen Laborkollegen *Nina Zipf* und *Manuel Hamburger* gilt mein Dank für die zahlreichen fachlichen und persönlichen Ratschläge, Anregungen und Hilfestellungen. Die Zeit unserer gemeinsamen Zusammenarbeit wird für mich immer unvergesslich bleiben.

Für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit (oder Teilen daraus) und für ihre wertvollen Hinweisen danke ich *Dr. Christina Thiele*, *Dipl.-Ing. Jakob Schilling* und *Dipl.-Ing. Johannes Scholz* sowie meiner Cousine *Ricarda Flicker-Auth*.

Den Service- und Analytik-Abteilungen des Clemens Schöpf-Instituts und des Arbeitskreises Reggelin danke ich für das zuverlässige und schnelle Erstellen von diversen NMR-, Massen- und IR-Spektren, sowie Elementaranalysen und Gelpermeationschromatogrammen.

Bei unserer Sekretärin Frau *Gerda Schwinn* möchte ich mich für ihre Unterstützung und Koordination bei administrativen und organisatorischen Angelegenheiten sowie die vielen hilfreichen Kleinigkeiten bedanken.

Ich danke meinen Vertiefungspraktikantinnen *Vibeke*, *Daniela* und *Nadine* für die Mitwirkung bei der Herstellung unzähliger Synthese-Bausteine für diese Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne die ein Studium und eine Doktorarbeit niemals möglich gewesen wären. Sie und meine Schwester *Maria Luisa* waren immer eine wichtige Stütze für mich und konnten mich von meinem Alltag ablenken.

Thorsten danke ich dafür, dass er immer für mich da gewesen ist.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Verzeichnis der Schemata	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	x
1 Einleitung.....	11
2 Stand der Forschung	19
2.1 Polymerisation von Isocyanaten.....	19
2.2 Strukturelle Eigenschaften von Polyisocyanaten	22
2.3 Chirale Polyisocyanate.....	26
2.3.1 Homopolymerisation von chiralen Monomeren.....	27
2.3.2 Copolymere mit chiralen Monomeren	29
2.3.3 Bestimmung der optischen Aktivität von chiralen Polyisocyanaten	33
2.4 Helikale Polymere als Liganden für enantioselektive Katalysatoren	36
2.4.1 Polymethacrylate	36
2.4.2 Poly(alkyl)- und Poly(arylisocyanate)	37
2.5 Chiralitätstransfer durch <i>tropos</i> -Biarylachsen	41
3 Zielsetzung	45
4 Ergebnisse.....	49
4.1 Synthese der Monomere	49
4.1.1 Suzuki-Kupplungen.....	52
4.1.2 Isocyanat-Synthesen	53
4.2 Polymerisationen und Polymermodifikationen	55
4.2.1 Synthese des Sergeant-Homopolymers $p(S^*)$	58
4.2.2 Synthese des Copolymers $p(55a-co-S^*)$	59
4.2.3 Synthese des Copolymers $p(55b-co-S^*)$	60
4.2.4 Synthese des Copolymers $p(55c-co-S^*)$	62
4.2.5 Synthese der Copolymere $p(55d-co-S^*)$	65
4.2.6 Synthese der Copolymere $p(55e-co-S^*)$	69
4.2.7 Synthese der Copolymere $p(53e-co-S^*)$	73
4.2.8 Synthese der Polyphosphorsäure $p(54e-co-S^*)$	76

4.2.9	Synthese des Copolymers p(55f-co-S*)	78
4.2.10	Synthese des Copolymers p(53f-co-S*)	82
4.3	Katalyseexperimente	84
4.3.1	Hetero-Diels-Alder-Reaktion.....	85
4.3.2	Morita-Baylis-Hillman-Reaktion	88
4.3.3	Hydrierung von Iminen.....	90
4.4	Stereochemische Gesamtbetrachtung und Schlussfolgerungen	94
5	Zusammenfassung und Ausblick	109
6	Experimenteller Teil	117
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	117
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	123
6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer ligandenfreien Suzuki-Kupplung (AAV1).....	123
6.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Schützung eines Nitrobiphenols mit der MOM-Schutzgruppe (AAV2).....	123
6.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung einer aromatischen Nitrogruppe (AAV3).....	123
6.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Phosgenierung eines Amins (AAV4)	124
6.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer anionischen Polymerisation von Isocyanaten (AAV5)	124
6.2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zum basischen Abbau von Polymeren zu Trimeren (AAV6)	126
6.2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Abspaltung säurelabiler Schutzgruppen mit TFA/H ₂ O (AAV7).....	126
6.3	Herstellung der Ausgangsverbindungen	127
6.3.1	Herstellung von 2-Phenoxy-tetrahydro-pyran 62a	127
6.3.2	Herstellung von 2-(4-Pentylphenoxy)-tetrahydropyran 62b	127
6.3.3	Herstellung von Halogenkomponenten	128
6.3.4	Herstellung von Boronsäuren.....	131
6.3.5	Herstellung von Nitrobiphenolen.....	132
6.4	Herstellung der Monomere	137
6.4.1	Monomer 55a	137
6.4.2	Monomer 55b	140
6.4.3	Monomer 55c	143
6.4.4	Monomer 55d	147
6.4.5	Monomer 55e	150
6.4.6	Monomer 55f	153
6.5	Anionische Polymerisationen	157
6.5.1	Homopolymerisation von 3-[(<i>R</i>)-1- <i>sec</i> -Butoxy]-phenylisocyanat S*	157
6.5.2	Polymerisation von Monomer 55a	158

6.5.3	Polymerisation von Monomer 55b	160
6.5.4	Polymerisation von Monomer 55c	161
6.5.5	Polymerisation von Monomer 55d	163
6.5.6	Polymerisation von Monomer 55e	166
6.5.7	Polymerisation von Monomer 55f	175
6.6	Basischer Abbau der Polymere zu Trimeren	177
6.6.1	Abbau von Copolymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$	177
6.6.2	Abbau von Copolymer $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$	177
6.6.3	Abbau von Copolymer $p(55d_{69}-co-S^*_{31})$	177
6.6.4	Abbau von Copolymer $p(55e_{69}-co-S^*_{31})$	177
6.6.5	Abbau von Copolymer $p(55f_{61}-co-S^*_{39})$	178
6.7	Entschützung der Polymere	179
6.7.1	Herstellung von Homopolymer $p(53e)$	179
6.7.2	Herstellung von Copolymer $p(53e-co-S^*)$	179
6.7.3	Herstellung von Copolymer $p(53f-co-S^*)$	185
6.8	Synthese von polymeren Phosphorsäurederivaten	186
6.8.1	Herstellung von Homopolymer $p(54e)$	186
6.8.2	Herstellung von Copolymer $p(54e-co-S^*)$	187
6.9	Katalysen	189
6.9.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hetero–Diels–Alder–Reaktion	189
6.9.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Morita–Baylis–Hillman–Reaktion	189
6.9.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung von Iminen	190
7	Anhang	191
7.1	Literatur und Anmerkungen	191

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Typische Beispiele für Organokatalysatoren. ^[13]	12
Abbildung 1-2:	Klassen löslicher polymerer Katalysatoren: A „random coil, single site“; B „random coil, multiple site“; C stereoregulär, „multiple site“. Die blauen Ovale stehen für die katalytisch aktiven Zentren.....	14
Abbildung 1-3:	Beispiele für statische helikale Polymere mit hoher Helixinversionsbarriere.	16
Abbildung 1-4:	Beispiele für dynamische helikale Polymere mit niedriger Helixinversionsbarriere.....	16
Abbildung 2-1:	Verschiedene Initiatoren für die Polymerisation von Isocyanaten.	21
Abbildung 2-2:	Zwei typische Polyisocyanate: Poly(<i>n</i> -butyl)- p(27) und Poly(<i>n</i> -hexylisocyanat) p(28)	22
Abbildung 2-3:	Amidresonanz im Polyisocyanatrückgrat.	22
Abbildung 2-4:	Abhängigkeit der Polyisocyanatstruktur vom Molekulargewicht.	23
Abbildung 2-5:	Helikale Überstruktur eines Polyisocyanats.	23
Abbildung 2-6:	Mögliche Gängigkeit in Polyisocyanaten: (<i>M</i>)- und (<i>P</i>)-Helix.	24
Abbildung 2-7:	Helixumkehrpunkte in einem Polyisocyanat.	24
Abbildung 2-8:	Einfluss des Abstandes eines Seitenketten-Chiralitätszentrums zum Rückgrat eines Homopolymers auf den Betrag des Drehwerts. ^[77]	29
Abbildung 2-9:	Drehwerte des „Sergeant & Soldier“-Copolymers p(28-co-(R)-15) in CHCl ₃ bei verschiedenen Anteilen von (<i>R</i>)- 15 (Daten wurden der Literatur entnommen). ^[78]	30
Abbildung 2-10:	Drehwerte der Copolymere p(45-co-S*) und p(46-co-S*) in THF bei verschiedenen Anteilen von S* (alle Werte stammen von S. Dörr). ^[97]	40
Abbildung 2-11:	<i>Tropos</i> und <i>atropos</i> Biaryle. ^[99]	42
Abbildung 3-1:	Verknüpfung der beiden erfolgreichen Konzepte: Nutzung eines helikalen Rückgrats zur Induktion einer Seitenkettenkonformation (oben links) und stereochemische Kontrolle von <i>tropos</i> -Achsen in Biphenol-basierten Phosphonaten durch einen zentrochiralen Kern (oben rechts).	45
Abbildung 3-2:	Darstellung der geplanten helikal-chiralen Polyisocyanate.	46
Abbildung 3-3:	Erhoffte Induktion des helikal-chiralen Polymerrückgrats in die <i>tropos</i> -Biarylseitenkette.....	47
Abbildung 4-1:	Anordnung der Seitengruppen in Polymeren aus 4-Isocyanatobiphenol (links) und 5-Isocyanatobiphenol (rechts).	51
Abbildung 4-2:	Chirales 3-substituiertes Phenylisocyanat S* , ^[77] das in dieser Arbeit durchgängig als Sergeant eingesetzt wird.	56
Abbildung 4-3:	CD-Spektren des Sergeant-Homopolymers p(S*) bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).....	59
Abbildung 4-4:	CD-Spektren des Copolymers p(55b₈₀-co-S*₂₀) bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).....	61

Abbildung 4-5:	Drehwert von Copolymer $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ in THF in Abhängigkeit von der Temperatur.	63
Abbildung 4-6:	CD-Spektren von $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ in THF und DCM bei 20°C.	64
Abbildung 4-7:	Drehwerte der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM.	66
Abbildung 4-8:	CD-Spektren der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und in DCM (rechts).	67
Abbildung 4-9:	Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität des Polymerrückgrats in den Copolymeren $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).	67
Abbildung 4-10:	Drehwerte der Copolymere $p(55e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM.	70
Abbildung 4-11:	CD-Spektren der Copolymere $p(55e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).	71
Abbildung 4-12:	Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität des Polymerrückgrats der Copolymere $p(55e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).	72
Abbildung 4-13:	Links: Drehwerte der Copolymere $p(53e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM. Rechts: CD-Spektren der Copolymere $p(53e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM.	74
Abbildung 4-14:	Vergleich der CD-Verläufe von Polymer $p(53e_{38}-co-S^*_{62})$ in THF und in THF/D ₂ O 5/1.	75
Abbildung 4-15:	Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität des Polymerrückgrats der Copolymere $p(53e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).	76
Abbildung 4-16:	¹ H- ³¹ P-Kopplung in $p(54e)$, die durch HMBC beobachtet werden konnte.	77
Abbildung 4-17:	Vergleich der CD-Spektren der Polymere $p(55e_{69}-co-S^*_{31})$, $p(53e_{69}-co-S^*_{31})$ und $p(54e_{69}-co-S^*_{31})$ in DCM bzw. DMF.	78
Abbildung 4-18:	CD-Spektren des Copolymers $p(55f_{61}-co-S^*_{39})$ bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).	81
Abbildung 4-19:	CD-Spektren des Copolymers $p(53f_{61}-co-S^*_{39})$ bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).	82
Abbildung 4-20:	Verschiedene Aktivierungsmöglichkeiten von Substraten durch unterschiedliche Brønsted-Säuren. ^[19, 123]	84
Abbildung 4-21:	Vorgeschlagenes Model der Aktivierung einer Carbonylverbindung durch den (<i>R,R</i>)-1-Naphthyl-TADDOL-Katalysator in der HDA-Reaktion. ^[132]	86
Abbildung 4-22:	Chirale cyclische Phosphorsäureester 8 basierend auf (<i>R</i>)-BINOL. ^[123]	91
Abbildung 4-23:	Gegenüberstellung der Drehwerte der <i>tropos</i> -Biarylsubstituierten Copolymere $p(55e/53e-co-S^*)$ und der phenolischen Copolymere $p(45/46-co-S^*)$ in THF bei verschiedenen Anteilen von <i>S</i> [*]	94
Abbildung 4-24:	Beispiele für Polymere mit Biaryl-haltigen Seitengruppen. ^[154, 155]	95
Abbildung 4-25:	CD-Spektrum des Copolymers $p(55e_{54}-co-S^*_{46})$ in DCM bei 20°C.	97
Abbildung 4-26:	Mögliche Szenarien für das Zusammenwirken von helikaler, axialer und zentraler Chiralität in den vorliegenden Polymersystemen.	98

Abbildung 4-27:	Links: CD-Spektren des Polymers $\mathbf{p(55e_{30}-co-S^*_{70})}$ und des Trimerengemisches mit einer vergrößerten Ansicht des Bereichs der Biarylabsorption; Rechts: eine Trimerstruktur mit R = MOM; $R^{So/Se}$ = Seitengruppe Soldier/Sergeant.....	100
Abbildung 4-28:	Copolymere, bei denen deutliche Abweichungen vom „Sergeant & Soldier“-Verhalten auftraten ($R^{Se} = 3-[(R)-1-sec-Butoxy]-phenyl$).	101
Abbildung 4-29:	Polyisocyanat-Copolymere mit rotationsgehemmter Biaryl-Seitengruppe ($R^{Se} = 3-[(R)-1-sec-Butoxy]-phenyl$).....	102
Abbildung 4-30:	Lösungsmittel-induzierte Helixinversion im Copolymer $\mathbf{p(55e_{78}-co-S^*_{22})}$	104
Abbildung 4-31:	Mögliche Interaktion zwischen Chloroform und einem Polyisocyanat-Rückgrat. ^[73]	105
Abbildung 5-1:	Nicht literaturbekannte Biaryl-substituierte Isocyanate $\mathbf{55a-f}$	110
Abbildung 5-2:	Beabsichtigte und gefundene Wechselwirkung von Haupt- und Seitenkette in den hergestellten Polyisocyanaten.	112
Abbildung 5-3:	Mögliche Szenarien für das Zusammenwirken von helikaler und axialer Chiralität bei Verwendung eines axial-chiralen Sergeants (die Pfeilstärken codieren für die angenommene Stärke des Einflusses).....	113
Abbildung 5-4:	Vorschläge für neue funktionalisierte Polyguanidine $\mathbf{p(100)}$ und $\mathbf{p(102)}$	115

Verzeichnis der Schemata

Schema 1–1:	Asymmetrische Epoxidierung eines Chalcons nach Colonna und Julia <i>et al.</i> ^[24]	15
Schema 2–1:	Anionische Polymerisation und Trimerisierung von Isocyanaten.....	19
Schema 2–2:	Erste Homopolymerisation eines chiralen Polyisocyanats nach Goodmann <i>et al.</i> ^[73]	27
Schema 2–3:	Polymerisation von (<i>R</i>)-1-Deuterium- <i>n</i> -hexylisocyanat 30 nach Green <i>et al.</i> ^[55, 74]	28
Schema 2–4:	Herstellung eines „Sergeant & Soldier“-Copolymers p(28-co-(<i>R</i>)-15) nach Green <i>et al.</i> ^[78]	29
Schema 2–5:	Oben: Herstellung des „Majority Rule“-Copolymers p(<i>S</i>-15-co-(<i>R</i>)-15) nach Green <i>et al.</i> ^[82] ; Unten: Drehwerte des Copolymers p(<i>S</i>-15-co-(<i>R</i>)-15) bei verschiedenen Enantiomerenüberschüssen im Monomer (<i>S</i>)- 15 (Daten wurden der Literatur entnommen). ^[82]	31
Schema 2–6:	Herstellung eines Terpolymers aus zwei enantiomeren Monomeren und einem achiralen Monomer. ^[83]	32
Schema 2–7:	Palladium-katalysierte, allylische Substitution mit dem helikal-chiralen Poly-methacrylat p(12-co-34) als Ligand. ^[36, 37]	36
Schema 2–8:	Asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd 39 mit dem helikal-chiralen Polymethacrylat- <i>N</i> -oxid p(37) als Organokatalysator. ^[38]	37
Schema 2–9:	Copolymerisation des neuartigen Phosphan-funktionalisierten Monomers 41 mit dem bekannten Sergeant-Monomer (<i>R</i>)- 15 . ^[36]	38
Schema 2–10:	Einsatz des Copolymers p(42-co-(<i>R</i>)-15) als Ligand in der Rhodium- katalysierten, asymmetrischen Hydrierung. ^[36]	38
Schema 2–11:	Herstellung des mit Hydroxy-Gruppen funktionalisierten Copolymers p(46-co-S*) mit Lithiumpiperidid (Li-Pip) als Initiator. ^[97]	39
Schema 2–12:	Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 39 unter Einwirkung eines Ti- p(46-co-S*) -Komplexes. ^[97]	40
Schema 2–13:	Rhodium-katalysierte Hydrierung des Itaconsäuredimethylesters 50 mit Diphosphit-Liganden 51 nach Reetz <i>et al.</i> ^[102]	43
Schema 4–1:	Retrosynthetische Analyse zur Synthese der Polymere 53 und der Isocyanatmonomere 55 mit R = H, <i>n</i> -C ₅ H ₁₁	50
Schema 4–2:	Synthese der Nitrobiphenole 58a–d durch Suzuki-Kupplung. Reagenzien und Bedingungen: a) HCl, NaNO ₂ , KI, ^[108] b) DHP, PPTS, CH ₂ Cl ₂ , ^[109] c) <i>n</i> -BuLi, B(O ^{<i>i</i>} -Pr) ₃ , THF, ^[109] d) Pd-Schwarz, KF, MeOH. ^[110]	52
Schema 4–3:	Herstellung der verschiedenen Isocyanat-Monomere 55a–f . Reagenzien und Bedingungen: a) K ₂ CO ₃ , MOMCl, Aceton; b) H ₂ /Pd/C, THF; c) COCl ₂ , NaHCO ₃ (H ₂ O/CHCl ₃); d) NaOH, CH ₂ Cl ₂ , DMSO. Die Ausbeuten unter den Verbindungen stellen die Gesamtausbeuten über alle sieben Stufen dar.....	53
Schema 4–4:	Abbauexperimente von Copolymeren zu Trimeren (R ^{So/Se} = Seitengruppe Soldier/Sergeant).	57

Schema 4–5:	Polymerisation des Sergeant–Monomers S* mit Li–Piperidid als Initiator. ^[77]	58
Schema 4–6:	Homopolymerisation von Monomer 55a (m = 0) und Copolymerisation von Monomer 55a und Sergeant S*	59
Schema 4–7:	Copolymerisation von Monomer 55b und Sergeant S* sowie Abspaltung der Methylen–Schutzgruppe.....	60
Schema 4–8:	Homopolymerisation von Monomer 55c (m = 0) und Copolymerisation von Monomer 55c und Sergeant S* sowie Abspaltung der MOM–Schutzgruppe.....	63
Schema 4–9:	Herstellung des Homopolymers p(54e) (m = 0) und des Copolymers p(54e₆₉–co–S*₃₁)	76
Schema 4–10:	Copolymerisationsversuch von Monomer 55f und Sergeant S* mit Li–Piperidid als Initiator.....	79
Schema 4–11:	Entschützung des Copolymers p(55f₆₁–co–S*₃₉) zu p(53f₆₁–co–S*₃₉)	82
Schema 4–12:	Brønsted–Säure–katalysierte asymmetrische MBH–Reaktion nach Schaus <i>et al.</i> ^[139]	88
Schema 4–13:	Organokatalytische Reduktion von Iminen nach Rueping und List. ^[145, 146]	91
Schema 5–1:	Herstellung der Polymere p(55–co–S*) und p(53–co–S*)	110
Schema 5–2:	Synthesesequenz zur Herstellung des Phosphorsäurederivats p(54e–co–S*)	111
Schema 5–3:	Hydrierung des Imins 88 , katalysiert durch das polymere Phosphorsäurederivat p(54e–co–S*)	112
Schema 5–4:	Retrosynthesevorschlag für ein mögliches axial–chirales Monomer 94	114
Schema 5–5:	Retrosynthetische Analyse zur Synthese eines Polyguanidins p(97)	115

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1:	Homopolymerisation von Monomer 55d ($m = 0$) und Copolymerisation von 55d und Sergeant S* sowie Analysedaten der Polymere p(55d) und p(55d-co-S*) mit verschiedenen Sergeant-Anteilen.	65
Tabelle 4-2:	Homopolymerisation von Monomer 55e ($m = 0$) und Copolymerisation von 55e und Sergeant S* sowie Analysedaten der Polymere p(55e) und p(55e-co-S*) mit verschiedenen Sergeant-Anteilen.....	69
Tabelle 4-3:	Entschützung der Polymere p(55e) (mit $m = 0$) und p(55e-co-S*) sowie Analysedaten der entstandenen Polymere.....	73
Tabelle 4-4:	Homopolymerisationsversuche von Monomer 55f mit Li-Piperidid als Initiator.	79
Tabelle 4-5:	Polymerisationen von Monomer 55f mit und ohne Sergeant S* mit NaDPM als Initiator sowie Analysedaten der entstandenen Polymere.....	80
Tabelle 4-6:	Hetero-Diels-Alder(HDA)-Reaktion von 1-Amino-3-siloxy-butadien 73 und Benzaldehyd 39 . ^[a]	87
Tabelle 4-7:	Morita-Baylis-Hillman-Reaktion von 2-Cyclohexenon 78 und 3-Phenyl-propionaldehyd 81 . ^[a]	89
Tabelle 4-8:	Reduktion von Imin 88 mit Hantzsch-1,4-dihydropyridin 85 durch Brønsted-Säure-katalysierte Transfer-Hydrierung. ^[a]	92
Tabelle 4-9:	Persistenzlängen von Poly(<i>n</i> -hexylisocyanat) p(28) und Poly(<i>n</i> -butylisocyanat) p(27) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. ^[65]	106

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
Äq.	Äquivalent(e)
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
COD	1,5-Cyclooctadien
CSA	Camphersulfonsäure
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan
DHP	Dihydropyran
DMEA	<i>N,N</i> -Dimethylethylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Degree of Polymerisation (Polymerisationsgrad)
EE	Ethylacetat
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
Init	Initiator
Kat	Katalysator
MeOH	Methanol
min	Minute(n)
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
n.b.	nicht bestimmt
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
Pip	Piperidyl
PMP	<i>para</i> -Methoxyphenyl
PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluolsulfonat
PS-Std	Polystyrol-Standard
quant.	quantitativ
TADDOL	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Tf	Trifluormethylsulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran

1 Einleitung

Die Organokatalyse und ihre asymmetrischen Varianten haben sich unlängst zu einem neuen und leistungsfähigen Werkzeug in der chemischen Synthese chiraler enantiomerenreiner Verbindungen entwickelt.^[1-4] Als Organokatalysatoren gelten organische Moleküle mit – im Vergleich zu Enzymen – geringem Molekulargewicht, welche kein Metallatom als katalytisch aktives Zentrum enthalten, aber dennoch die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung beschleunigen. Obwohl die Wortschöpfung „Organokatalyse“^[5] noch relativ jung ist, verbirgt sich dahinter eine Erfolgsgeschichte, die bis an den Beginn des 20. Jahrhunderts zurückreicht, als Bredig *et al.*^[6] erstmals über eine enantioselektive Cyanohydrin-Synthese mit Quinin-Alkaloiden berichteten. In den 1970er Jahren entwickelten dann Wiechert *et al.*^[7] sowie Hajos und Parrish^[8] eine intramolekulare, L-Prolin-katalysierte Robinson-Anellierung. Überraschenderweise begann man jedoch erst vor kurzem, dieses Verfahren auszunutzen. List und Barbas^[9] erforschten in ihrer bahnbrechenden Untersuchung im Jahr 2000 die intermolekulare organokatalytische Aldol-Reaktion mit L-Prolin. Diese Arbeit kann als der Beginn der Renaissance der Enamin-Katalyse^[10] bezeichnet werden. Im selben Jahr wurde das erste hoch enantioselektive Beispiel einer Iminium-Katalyse für Diels-Alder-Reaktionen von MacMillan beschrieben.^[11] Während frühere organokatalytische Beiträge als individuelle, einzigartige Transformationen falsch eingeschätzt wurden, begann man nach diesen beiden Veröffentlichungen das große Potential der Organokatalyse als neuartiges Forschungsgebiet zu erfassen.^[12] In den beiden erwähnten neueren Studien ermöglichte die Organokatalyse bemerkenswerte Enantioselektivitäten und regte dadurch zu weiteren Forschungsaktivitäten an. Seitdem ist das Interesse an der enantioselektiven Organokatalyse enorm angestiegen und viele verschiedene effektive

Organokatalysatoren wurden entwickelt. Diese können meist in eine der folgenden vier Gruppen eingeordnet werden (Abbildung 1-1):^[13]

- Lewis-Basen (z. B. L-Prolin **1** für die Enamin-Katalyse^[14] und das Imidazolidinon **2** für die Iminium-Katalyse^[15]),
- Lewis-Säuren (z. B. das quartäre Ammoniumsalz auf Basis eines Chinchona-Alkaloids **3**^[16] zur Phasentransfer-Katalyse^[17]);
- Brønsted-Basen (z. B. das Guanidin **4** für Hydrocyanierungen^[18]),
- Brønsted-Säuren (z. B. der Thioharnstoff **5**, das TADDOL **6**, das BINOL **7** und das Phosphorsäurederivat **8** für verschiedenste Anwendungen^[19]).

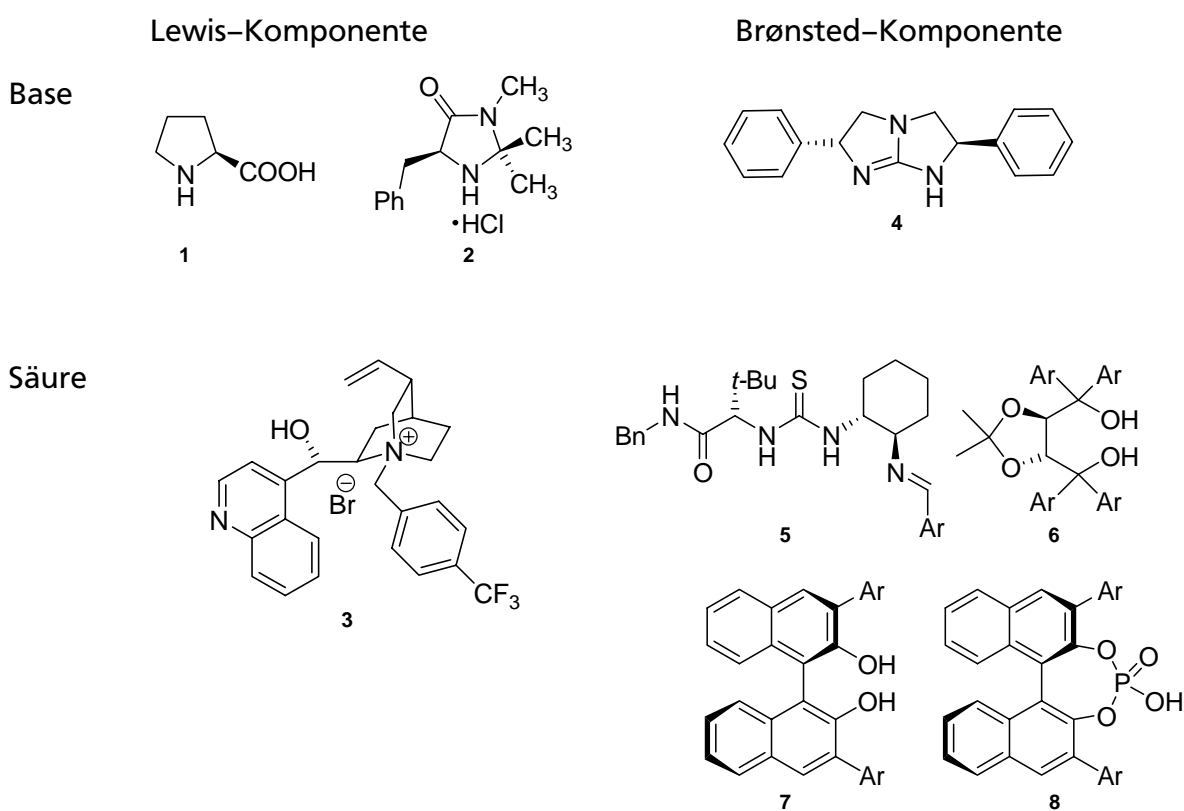


Abbildung 1-1: Typische Beispiele für Organokatalysatoren.^[13]

Heutzutage werden beinahe täglich weitere organokatalytische Methoden zur Synthese von neuen chiralen Bausteinen oder komplexen Molekülstrukturen publiziert. Somit entwickelte sich die Organokatalyse – neben den traditionellen Übergangsmetall-vermittelten und enzymatischen Reaktionen – zu einem neuen Bereich der asymmetrischen Katalyse. Diese war für lange Zeit besonders durch die Übergangsmetallkatalyse dominiert. Als Gründe dafür können die vielfältigen Reaktionsmuster, die durch die fast unbegrenzten Möglichkeiten an Ligand/Metall-Kombinationen erzeugt werden, und die außergewöhnliche Geschwindigkeit ihrer

Entwicklung angeführt werden. Organokatalysatoren ergänzen die Übergangsmetallkatalyse durch ihre andersartigen Katalysator-Substrat-Bindungsverhältnisse und Reaktionsmechanismen sowie durch das Ausbleiben von zurückbleibenden Metall-Verunreinigungen. Darüberhinaus sind die meisten der bisher verwendeten Organokatalysatoren aus biologischen Quellen erhältlich oder leicht und in wenigen Schritten aus einfachen, kommerziell erhältlichen Vorläufern zu synthetisieren. Ein weiterer genereller Vorteil, der mit ihrer Verwendung verbunden ist, stellt ihre Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff dar. Obwohl die Organokatalyse damit in mancherlei Hinsicht eine gewisse Ähnlichkeit mit der Enzymkatalyse hat, bleibt diese jedoch weit hinter dem Potential der Organokatalyse mit ihrer hohen Effizienz und ihrer großen Substratbreite zurück. Außerdem sind die meisten Organokatalysatoren in beiden enantiomeren Formen verfügbar.

Die unterschiedlichen Klassen an Katalysatoren (metallorganische Komplexe, Enzyme und niedermolekulare, organische Verbindungen) können weiterhin in homogene (einphasige) und heterogene (mehrphasige) Systeme unterschieden werden.^[20] Beide Arten haben Vor- und Nachteile. Meist sind homogene Katalysatoren selektiver und reaktiver. Außerdem sind sie in der Regel besser verstanden und erlauben so eine gezielte Optimierung. Ein generelles Problem bei der Verwendung von homogenen Katalysatoren besteht aber in der vollständigen Abtrennung (und eventuellen Rückgewinnung) des Katalysators nach der Reaktion. In dieser Hinsicht sind heterogene Katalysatoren den homogenen Systemen deutlich überlegen.

Optimal wäre es deshalb, die Vorteile von beiden Katalysatorarten miteinander zu vereinen. Ein allgemeiner Lösungsansatz hierzu liegt in der Immobilisierung von homogenen Katalysatoren an einem löslichen polymeren Träger.^[21, 22] Dabei bleibt die leichte Abtrennbarkeit des polymeren Katalysators durch Ultrafiltration oder Ausfällung gewährleistet und trotzdem kann die Reaktion im homogenen Medium unter Beibehaltung aller damit verbundenen kinetischen und analytischen Vorteile durchgeführt werden. Es sind bereits verschiedene Arten von löslichen Polymeren mit katalytisch aktiven Zentren bekannt. Diese lassen sich in drei Klassen einteilen (Abbildung 1-2):^[23]

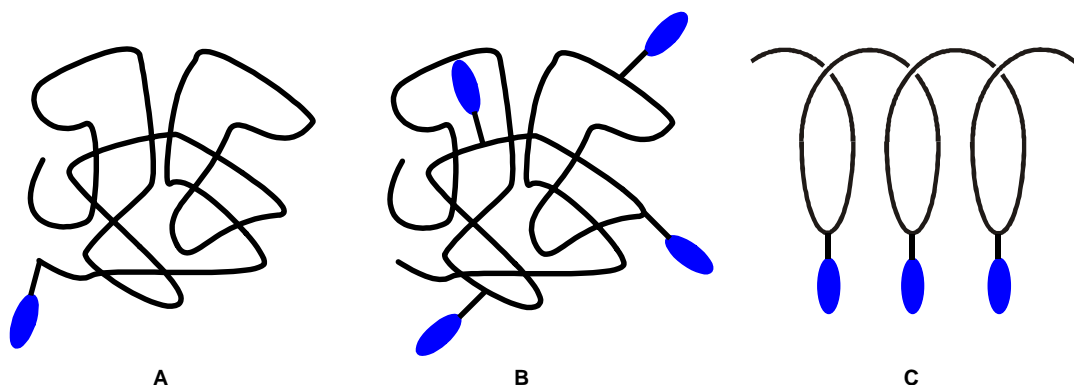
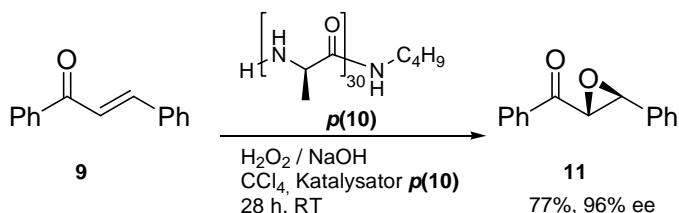


Abbildung 1-2: Klassen löslicher polymerer Katalysatoren: A „random coil, single site“; B „random coil, multiple site“; C stereoregulär, „multiple site“. Die blauen Ovale stehen für die katalytisch aktiven Zentren.

Die einfachste Möglichkeit besteht darin genau ein katalytisch aktives Zentrum an ein lösliches „random coil“-Polymer anzuknüpfen (A, Abbildung 1-2). Diese „single site“-Polymere haben allerdings den Nachteil, dass man große Substanzmengen des Katalysators benötigt, weil die Belegedichte an reaktiven Einheiten nur gering ist. „Random coil, multiple site“-Polymere (B, Abbildung 1-2) kompensieren zwar diesen Mangel durch die Anknüpfung von mehreren katalytisch aktiven Zentren entlang der Polymerkette, allerdings werden bei der Verwendung dieser polymeren Katalysatoren häufig schlechte Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse im Produkt festgestellt. Dies belegt, dass die Mikroumgebung der katalytisch aktiven Einheiten sehr wichtig für eine effektive, sterische Kontrolle ist. Das sterisch irreguläre Polymerrückgrat eines traditionellen polymeren Katalysators erzeugt aber auf Grund seiner unterschiedlichen Konformation entlang der Polymerkette zufällig orientierte, katalytische Zentren, deren Positionen nicht systematisch verändert werden können, um die erwünschte katalytische Aktivität oder eine bestimmte Stereoselektivität zu erreichen.

Demgegenüber bieten die stereoregulären Polymere mit definierter Überstruktur eine hohe Dichte an katalytisch aktiven Zentren, die sich alle in einer einheitlichen Mikroumgebung befinden (C, Abbildung 1-2). Ein Beispiel für stereoreguläre Makromoleküle sind Polymere mit helikaler Konformation. Derartige helikal-chirale Polymere können unter anderem durch Polymerisation von ausschließlich enantiomerenreinen Monomeren synthetisiert werden, deren Chiralitätszentrum dann auch Teil des Rückgrats ist, wie z. B. bei den Polypeptiden. Der Einsatz eines solchen

natürlichen helikalen Polymers als enantioselektiver Katalysator gelang Colonna und Julia *et al.*^[24] mit der asymmetrischen Epoxidierung von Chalcon 9 durch H₂O₂ in einem dreiphasigen System aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel und verschiedenen Polyaminosäuren. Dabei lieferte das in Schema 1–1 dargestellte α -helikale Poly(L-alanin) **p(10)**^a das optisch aktive Oxiran 11 in 77% Ausbeute und mit 96% Enantiomerenüberschuss.



Schema 1–1: Asymmetrische Epoxidierung eines Chalcon nach Colonna und Julia *et al.*^[24]

Generell erreichte die Enantioselektivität der Reaktion ein Maximum, wenn ein hoher Gehalt an α -helikaler Konformation im eingesetzten Polypeptid vorhanden war. Damit demonstrierte diese Arbeit, dass gerade die Überstruktur des Polymers einen entscheidenden Einfluss auf die asymmetrische Induktion haben kann.

Stereoreguläre Polymere können auch teilweise oder vollständig aus achiralen Monomeren bestehen, was aus präparativen Gesichtspunkten natürlich einen Vorteil darstellt. Die optische Aktivität dieser Polymere resultiert dann einzig aus der helikalen Struktur der Polymerhauptkette, die einen bestimmten Drehsinn (*(P)*- oder (*(M)*-Helix) haben oder aus mehreren Abschnitten mit unterschiedlichem Drehsinn zusammengesetzt sein kann. Die Eigenschaften der helikalen Makromoleküle sind wiederum stark abhängig von der Energiebarriere für den Übergang von (*(P)*- zu (*(M)*-Helix (Helixinversionsbarriere).^[25] Es sind mehrere Arten von synthetischen, helikal-chiralen Polymeren bekannt,^[26] die sich hinsichtlich der Stabilität ihrer helikalen Überstruktur in zwei unterschiedliche Klassen einteilen lassen:^[27]

^a Homopolymere erhalten die Verbindungsnummer des eingesetzten Monomers mit vorangestelltem *p*, also *p*(Monomer). Copolymere werden analog mit vorangestelltem *p* aber mit nachgestelltem -*co*- und der Verbindungsnummer des zweiten eingesetzten Monomers gekennzeichnet, also *p*(Monomer1-*co*-Monomer2). Die Copolymerzusammensetzung kann durch tiefgestellte Indizes an den Monomernummern angegeben sein.

Die in Abbildung 1-3 gezeigten Polymethacrylate **p(12)**,^[26, 28] Polychinoxaline **p(13)**^[29] und Polyisocyanide **p(14)**^[30] zählen zu den statischen Polymeren.

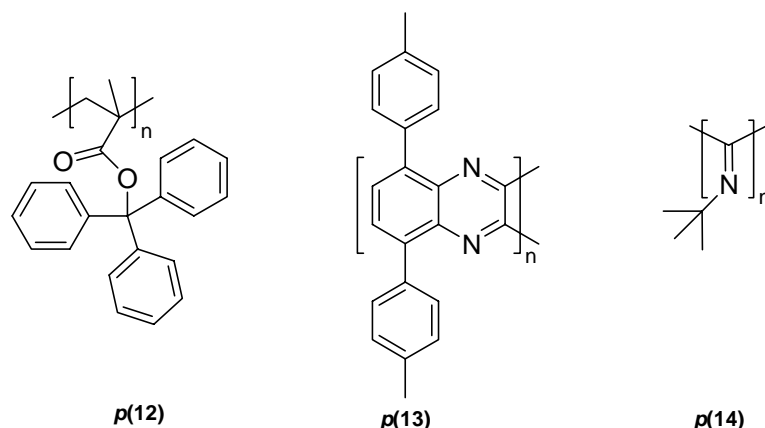


Abbildung 1-3: Beispiele für statische helikale Polymere mit hoher Helixinversionsbarriere.

Diese Polymere besitzen eine starre Hauptkette mit einer hohen Helixinversionsbarriere ($\Delta G > 85 \text{ kJ/mol}$),^[25] wodurch eine Helixinversion bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt ist. Die Händigkeit der Helix kann daher während des Polymerisationsprozesses durch Einwirken eines chiralen Initiators festgelegt werden (gangselektive Polymerisation).^[28] In Lösung ist die Helixkonformation obengenannter Systeme jedoch nur dann stabil, wenn sterisch anspruchsvolle Seitenketten enthalten sind; ansonsten wird eine langsame, aber irreversible Racemisierung der helikalen Struktur beobachtet.

Zu den dynamischen Polymeren zählen die in Abbildung 1-4 dargestellten Polyisocyanate **p(15)**,^[31, 32] Polysilane **p(16)**^[33, 34] und Polyacetylene **p(17)**.^[35]

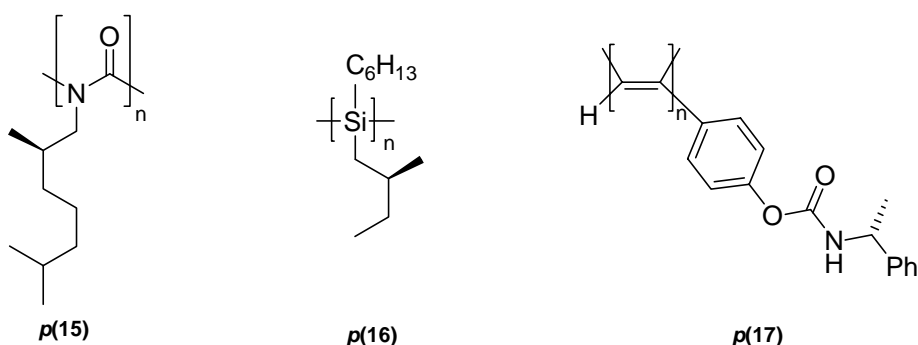


Abbildung 1-4: Beispiele für dynamische helikale Polymere mit niedriger Helixinversionsbarriere.

Sie bestehen aus einer semiflexiblen Hauptkette, in der einzelne Helixsegmente unterschiedlicher Konformation sich ineinander umwandeln können. Die Helixgängigkeit kann daher nicht während des Polymerisationsprozesses festgelegt werden, sondern muss aus einer chiralen Quelle in der Seitengruppe

resultieren. Da die Helixinversionsbarriere der dynamischen Polymere niedrig ist, kann in manchen Fällen der ursprünglich eingeschlagene Drehsinn durch externe Stimuli (Temperatur, Lösungsmittel, chirale Additive, Licht) in sein Gegenteil invertiert werden.

Auf der Suche nach neuen Katalysatorsystemen wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Reggelin die Idee entwickelt, synthetische helikal-chirale Polymere mit katalytisch aktiven Zentren als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse oder als Organokatalysatoren zu verwenden. Der Einfluss auf die Enantioselektivität einer Reaktion sollte hierbei von der helikalen Überstruktur des Polymers dominiert werden. Damit vereinte man das Polymer in seiner Funktion als Katalysator mit den prozesstechnischen Vorteilen, die an den makromolekularen Zustand geknüpft sind. Sowohl die Polymere mit dynamischer als auch solche mit statischer Helixkonformation konnten bereits erfolgreich als Liganden in asymmetrischen Katalysen verwendet werden.^[36, 37] Darüberhinaus konnten Reggelin *et al.* ebenso zeigen, dass helikal-chirale Polymere auch organokatalytisch wirken.^[38, 39] Seit kurzem sind auch aus anderen Arbeitsgruppen weitere, auf stereoregulären Polymeren basierende Liganden^[40] und Organokatalysatoren^[41, 42] für die asymmetrische Katalyse bekannt, allerdings waren die erzielten Enantiomerenüberschüsse bei letzteren noch gering.

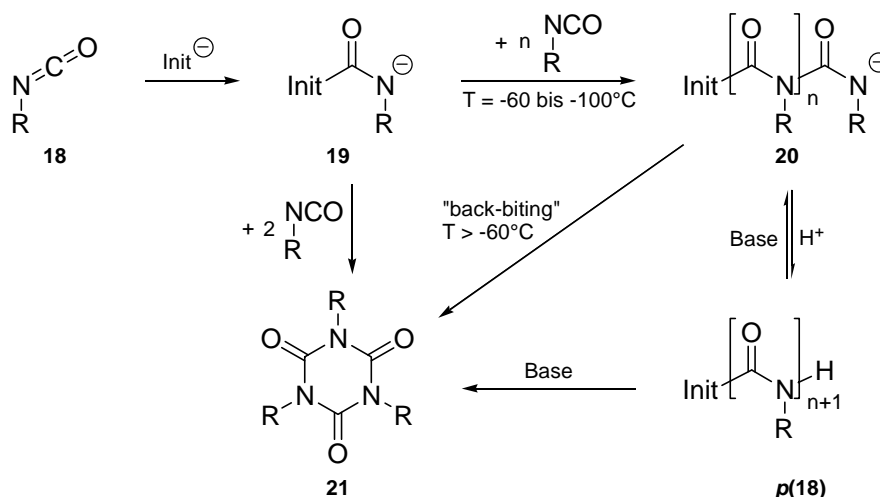
Für das erfolgreiche Design eines helikalen Polymers als Organokatalysator ist sowohl die richtige Wahl der Monomereinheiten als auch des Polymerrückgrats von entscheidender Bedeutung. Der Einsatz von Polyisocyanaten als Organokatalysatoren ist bisher literaturunbekannt, galt aber als besonders erfolgsversprechend, da die Polyisocyanatkonformation thermodynamisch stabil ist und eine Racemisierung in Lösung nicht stattfindet.

2 Stand der Forschung

Polyisocyanate verfügen über viele interessante Eigenschaften, die sich aus ihrer Herstellung, ihrer Struktur und ihrem Copolymerverhalten ergeben.^[32, 43] In den nun folgenden Kapiteln wird ein kurzer Überblick über ihre wichtigsten Merkmale und ihre erste Anwendung als Liganden in der asymmetrischen Katalyse gegeben.

2.1 Polymerisation von Isocyanaten

Die ersten hochmolekularen Polyisocyanate wurden von Shashoua^[44, 45] im Jahr 1959 hergestellt. Er erzeugte Homopolymere aus verschiedenen Alkyl- und Arylisocyanaten mit unterschiedlichen Initiatoren in DMF-Lösung. Dabei erkannte er bereits, nach welchen Mechanismen der Polymerisationsprozess abläuft und dass mehrere Variablen die Polymerbildung entscheidend beeinflussen (Schema 2-1).



Schema 2-1: Anionische Polymerisation und Trimerisierung von Isocyanaten.

Demnach werden Isocyanate **18** durch eine anionische Polymerisation hergestellt, d.h. das Kettenwachstum wird von einem Anion ($= \text{Init}^-$) initiiert. Durch den Angriff des Initiators auf das Isocyanat-Kohlenstoffatom wird ein Amid-Anion **19** gebildet, das

die Kettenwachstumsreaktion startet, indem es ein weiteres Isocyanat-Monomer angreift. Zum gewünschten Abbruch der Kettenreaktion kommt es, wenn das anionische Kettenende in der Kälte protoniert wird. Hierfür wird häufig Methanol verwendet. Dies bedeutet auch, dass während der Polymerisation unter absolut aprotischen Bedingungen gearbeitet werden muss, da sonst jedes anwesende Proton das Wachstum einer Polymerkette abbricht. Damit ein lineares Polymer **p(18)** entsteht, muss außerdem die Reaktion bei einer Temperatur von -60 bis -100°C stattfinden, wobei die genaue Reaktionstemperatur von der Seitengruppe R abhängt. Bei höheren Temperaturen ($T > -20^{\circ}\text{C}$) ist das cyclische Trimer **21** thermodynamisch stabiler und bildet sich durch eine sogenannte „back-biting“-Reaktion. Bei diesem Prozess greift ein Amid-Anion **20** intramolekular die Hauptkette an und verkürzt diese unter Abspaltung des Trimers **21** um drei Monomereinheiten. Das Trimer **21** kann allerdings auch nach Abbruch der Polymerisation durch basischen Abbau des Polymers noch erhalten werden.

Generell können Polymere im anionischen Polymerisationsprozess nur dann in hoher Ausbeute und mit einer engen Molekulargewichtsverteilung (PDI) erhalten werden, wenn für ein taugliches Monomer ein geeigneter Initiator sowie Lösungsmittel verwendet und eine passende Temperatur und Reaktionszeit eingehalten werden.^[46]

Deshalb erfordert die Auswahl dieser Faktoren besondere Aufmerksamkeit.

Für den Einsatz von Isocyanat-Monomeren zur Polymerisation gelten bestimmte strukturelle Beschränkungen, die aus dem sterischen Anspruch des Polymers resultieren. Es lassen sich im Allgemeinen nur primäre aliphatische Isocyanate und *ortho*-unsubstituierte aromatische Isocyanate polymerisieren.

Auch die Verwendung eines passenden Initiators in Kombination mit einem günstigen Lösungsmittel hat wesentlichen Einfluss auf den Ablauf einer Polymerisation. Für Alkylisocyanate hat sich die Initiierung mit NaCN in DMF oder Natriumnaphthalenid (Na-Naph) **22** in THF als besonders vorteilhaft erwiesen (vgl. Abbildung 2-1). Alternativ ist in der Literatur auch die Verwendung von Natriumdiphenylmethanid (Na-DPM) **23** oder Natriumbenzanilid (Na-BA) **24** in THF bekannt.^[47] Schmale Molekulargewichtsverteilungen und eine große Kettenlänge können besonders dann erreicht werden, wenn ein „back-biting“ verhindert wird. Hierzu werden verschiedene Additive wie 15-Krone-5^[48] oder Natriumtetraphenylborat^[49] eingesetzt.

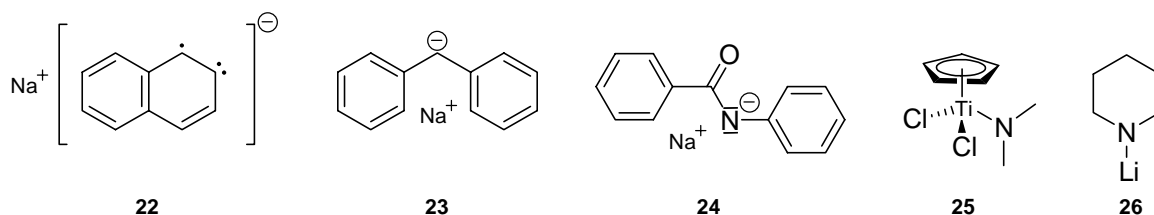


Abbildung 2-1: Verschiedene Initiatoren für die Polymerisation von Isocyanaten.

Novak *et al.*^[50, 51] berichteten, dass bei der Initiierung mit Organotitan-(IV)-Verbindungen wie **25** in THF keine „back-biting“-Reaktion und keine Trimerbildung stattfinden, dafür aber enge Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Die Polymerisation mit diesem Organotitan-Katalysator verläuft allerdings nach einem koordinativen Mechanismus. Derartige Titan-Initiatoren können bei aromatischen Monomeren nicht angewendet werden, weil Arylisocyanate diese Katalysatoren komplexieren und zersetzen. Für die Polymerisation von Arylisocyanaten haben sich Lithiumamide wie zum Beispiel **26** in THF als anionische Initiatoren bewährt.^[52, 53]

Als Anforderungen an das Lösungsmittel gelten folgende Aspekte: Das Lösungsmittel sollte einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt haben, um auch bei tiefen Polymerisationstemperaturen noch flüssig zu bleiben. Es muss bei dieser Temperatur das Monomer und den Initiator lösen und es darf keine aciden Wasserstoffatome enthalten, die das anionische Kettenende protonieren könnten. Die bisher am häufigsten verwendeten Lösungsmittel sind DMF, THF und Toluol.

Wie bereits beschrieben, hat die Reaktionstemperatur einen großen Einfluss auf die Polymerisation. Je höher die Temperatur ist, desto geringer sind die Ausbeute und das Molekulargewicht des polymeren Produkts. Daher sollte die Reaktionstemperatur generell so niedrig wie möglich gehalten werden, wobei die Isocyanat- und Initiator-Lösung flüssig bleiben müssen.

Die Reaktionszeit der Polymerisation sollte angemessen, aber nicht zu lang sein. Das wachsende Kettenende reagiert zwar bei tiefer Temperatur bevorzugt mit weiteren Monomeren aus der Reaktionslösung, anstatt ein Carbonyl-Kohlenstoffatom im Rückgrat in einer „back-biting“-Reaktion anzugreifen.^[49] Sobald die Polymerisation aber beendet ist und keine freien Isocyanatmonomere mehr vorliegen, kann die Trimerbildung starten und die Polymerausbeute nimmt wieder ab.^[54]

Als „beliebteste“ Modell-Polymere stellten sich bald das in Abbildung 2-2 gezeigte Poly(*n*-butylisocyanat) **p(27)** und das Poly(*n*-hexylisocyanat) **p(28)** heraus.

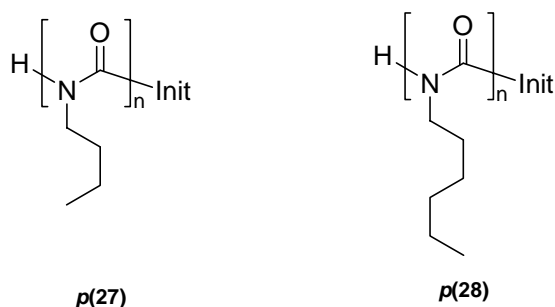


Abbildung 2-2: Zwei typische Polyisocyanate: Poly(*n*-butyl)- **p(27)** und Poly(*n*-hexylisocyanat) **p(28)**.

Diese Polymere wurden bisher mit Abstand am häufigsten untersucht, da sie relativ einfach zu synthetisieren und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Viele Beobachtungen und Erkenntnisse der nächsten Kapitel beruhen auf Studien an diesen beiden Polymeren.

2.2 Strukturelle Eigenschaften von Polyisocyanaten

Gemeinsames Merkmal aller Polyisocyanate ist ihr Polyamid-Rückgrat. Diese Amidbindungen haben durch Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit der Carbonylgruppe einen partiellen Doppelbindungscharakter, der verantwortlich für das hohe Maß an Steifigkeit dieser Polymerklasse ist (Abbildung 2-3).

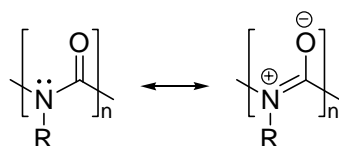


Abbildung 2-3: Amidresonanz im Polyisocyanatrückgrat.

Polyisocyanate liegen auf Grund dieser ihnen innewohnenden Starrheit in Lösung als weit ausgedehnte Ketten vor. Dabei sind folgende Grenzfälle zu beachten: Im Bereich von sehr niedrigen Molekulargewichten ($M_w < 10^4$ g/mol) verhalten sich die Polymere wie steife Stäbchen. In mittleren Molekulargewichtsbereichen (10^4 g/mol $< M_w < 10^6$ g/mol) nimmt die Steifigkeit ab und die Polyisocyanate liegen als wurmartige Ketten in Form von gebogenen Stäbchen vor. Bei sehr hohen Molekulargewichten ($M_w > 10^6$ g/mol) erfolgt ein Übergang der Polymere zu flexiblen Ketten, die eine zufällige Knäuelstruktur einnehmen (Abbildung 2-4).^[43, 46, 55]

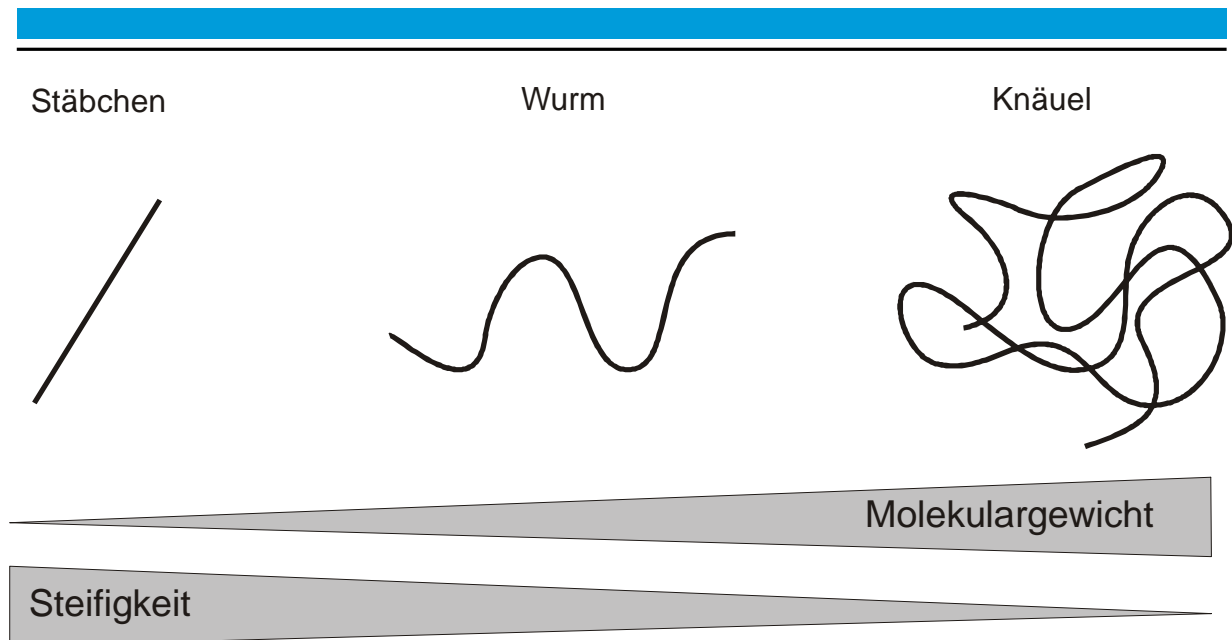


Abbildung 2-4: Abhängigkeit der Polyisocyanatstruktur vom Molekulargewicht.

Polyisocyanate haben sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine dynamische helikale Struktur.^[43] Diese helikale Polyamid-Konformation resultiert aus einer Kombination von elektronischen und sterischen Einflüssen:^[56] der partielle Doppelbindungscharakter der Amid-Bindung (vgl. Abbildung 2-3) favorisiert eine planare Polymerkette, aber sterische Abstoßungen zwischen den Seitengruppen bzw. zwischen den Carbonylgruppen und den Seitengruppen verhindern die Planarität der Amid-Bindung.^[43] Als Folge wird das Polymerrückgrat gerade soweit helikal verdreht, dass die sterische Spannung entlastet wird. Die Carbonylsauerstoffe und die Substituenten zeigen dann nach außen – vom Helixrückgrat weg – und sind gleichmäßig entlang der Kettenachse verteilt. Diese helikale Konformation wurde durch eine Pulverdiffraktogramanalyse von Poly(*n*-butylisocyanat) **p(27)** für den kristallinen Zustand bestätigt und ließ zudem erkennen, dass in diesem Polymer eine 8/3 Helix vorliegt, bei der acht Monomereinheiten drei Helix-Windungen bilden (Abbildung 2-5).^[57]

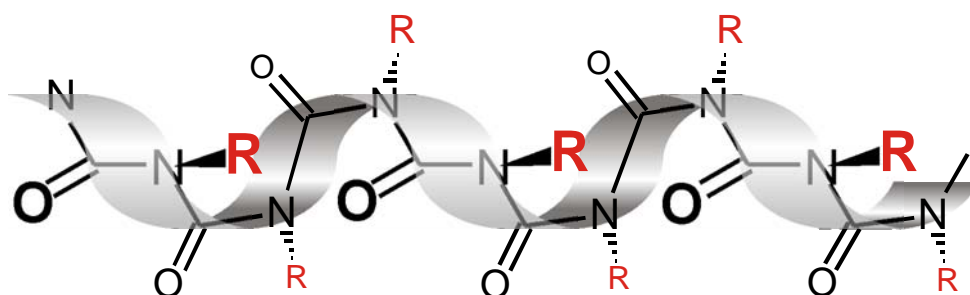


Abbildung 2-5: Helikale Überstruktur eines Polyisocyanats.

Die Polymerüberstruktur kann als (*M*)– (linksgängige) oder (*P*)– (rechtsgängige) Helix vorliegen, wie in Abbildung 2-6 gezeigt wird.

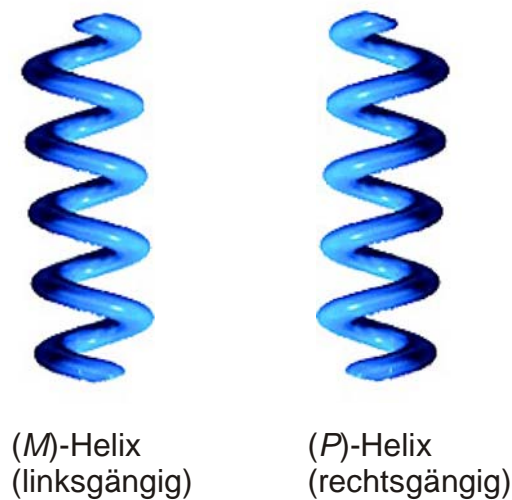


Abbildung 2-6: Mögliche Gängigkeit in Polyisocyanaten: (*M*)– und (*P*)–Helix.

Für diese helikale Konformation ergeben sich wiederum abhängig vom Molekulargewicht zwei unterschiedliche Fälle: Bei kurzen, stäbchen-ähnlichen Polymerketten haben die Ketten einen einheitlichen Drehsinn. Somit wird die Länge einer Helixsequenz durch den Polymerisationsgrad festgelegt und bleibt konstant. In Abwesenheit eines chiralen Einflusses ist kein bestimmter Drehsinn bevorzugt und es werden gleich viele rechts– und linksgängige Ketten vorhanden sein.

Wurmartige Polyisocyanate mit höheren Polymerisationsgraden bestehen aus langen, meist alternierenden rechts– und linksgängigen Abschnitten, die getrennt sind durch selten auftretende Helixumkehrpunkte, an denen sich die jeweilige Gängigkeit umwandelt (Abbildung 2-7).

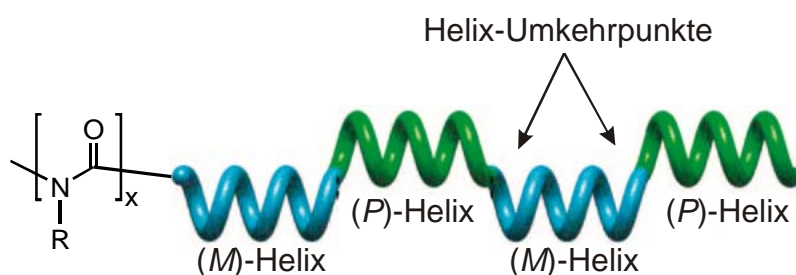


Abbildung 2-7: Helixumkehrpunkte in einem Polyisocyanat.

Damit ist die Länge der Helixsequenzen mit einer bestimmten Gängigkeit in einem Polymer begrenzt durch die Anzahl an Helixwendepunkten. In Polyisocyanaten aus achiralen Wiederholungseinheiten sind (*M*)– und (*P*)–Helixsegmente gleich lang und gleich häufig, während in Polyisocyanaten mit chiralen Seitengruppen die Länge und

die Anzahl der bevorzugten Helixsegmente wesentlich größer ist. Die Helixsegmente mit der ungünstigen Konformation sind dann also häufiger durch Helixumkehrpunkte unterbrochen.^[58]

Die Anzahl an Umkehrpunkten in einem Polymer hängt von sterischen und elektronischen Einflüssen der jeweiligen Seitenkette^[59] und sowie exponentiell von der Temperatur ab.^[55] Sie muss insgesamt klein sein, da die Wendepunkte thermodynamisch ungünstig sind.^[31] So wurde zum Beispiel berechnet, dass sich in Poly(*n*-hexylisocyanat) bei 20°C etwa alle 600 Monomereinheiten ein Helixwendepunkt befindet.^[58] Diese Helixumkehrpunkte können sich in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Kette bewegen.^[60] Bei niedriger Temperatur sind die einheitlichen Helixsequenzen lang, bei hoher Temperatur sind die entsprechenden Abschnitte viel kürzer. Während bei den meisten anderen helikalen Polymeren die Konformation eingefroren ist, sind die mobilen Wendepunkte ein besonderes Merkmal der Polyisocyanate.

Zur erhöhten Flexibilität und Gesamtdimension der Polyisocyanate tragen jedoch nicht nur die Helixwendepunkte bei. Einen wesentlich größeren Einfluss auf die Ausdehnung, die Konformation und die Persistenzlänge haben bereits kleine dynamische Schwankungen der Torsions- und Bindungswinkel entlang des Polymerrückgrats.^[55, 58, 61, 62] Diese Helixparameter können außer von der Temperatur und den Eigenschaften der Seitenkette auch stark von verschiedenen Lösungsmitteln beeinflusst werden.^[46, 63-65]

Über die speziellen, strukturellen Eigenschaften von Poly(arylisocyanaten) ist weit weniger bekannt als über die der Poly(*n*-alkylisocyanate). Im Allgemeinen gelten aromatische Polyisocyanate im Vergleich zu alkyliischen Polyisocyanate als flexibler^[43, 66] und sie bilden weit weniger ausgedehnte Konformationen.^[67] Bei gleichem Polymerisationsgrad enthalten sie damit mehr Helixwendepunkte und verfügen über eine kürzere Persistenzlänge als Poly(*n*-alkylisocyanate). Poly(arylisocyanate) sollen darüberhinaus eher zu Depolymerisation neigen, besonders wenn elektronenziehende Gruppen an der aromatischen Seitenkette vorhanden sind.^[68] Dennoch wurden bereits viele Synthesen von stabilen Poly(arylisocyanaten) mit einhändiger helikaler Konformation und hohen optischen Aktivitäten beschrieben.^[53, 66]

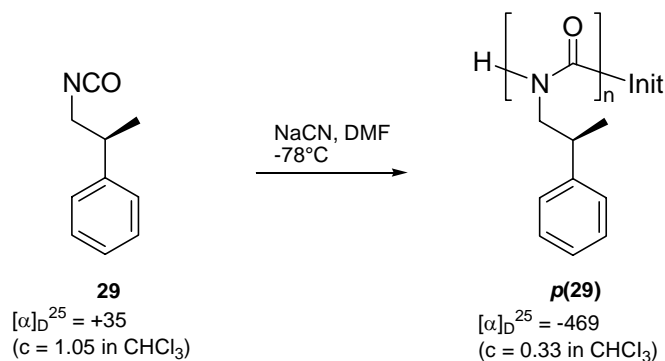
2.3 Chirale Polyisocyanate

Bedingt durch ihre dynamische helikale Struktur sind Polyisocyanate sehr empfindlich gegenüber allen Arten von chiralen Einflüssen. So kann z. B. durch das Lösen von Polyisocyanaten in chiralen, enantiomerenreinen Lösungsmitteln ein messbarer Überschuss einer Helixgängigkeit induziert werden.^[69, 70] Des Weiteren konnten Okamoto *et al.*^[53, 71] zeigen, dass chirale Homopolymere entstehen, wenn achirale Isocyanate mit einem chiralen anionischen Initiator polymerisiert werden. Hervorgerufen durch den Initiator haben die resultierenden Polymere eine einhändig-helikale Konformation. Allerdings ist der Einfluss der chiralen Endgruppe auf die Polymerkette gering und nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht und steigender Temperatur rapide ab.^[72] Verbleibt das chirale Initiatorfragment nicht als Bestandteil der Hauptkette, wird keine optische Aktivität beobachtet, weil die induzierte Vorzugskonformation im Polymer auf Grund der Bewegung der Helixumkehrpunkte durch die Polymerkette wieder zerstört wird.^[71] Eine bessere Möglichkeit zur Herstellung von chiralen Polyisocyanaten ist die Einbindung von chiralen Seitengruppen. Auf diesen Aspekt wird im Folgenden noch näher eingegangen.

Die extreme Empfindlichkeit der Polyisocyanat-Helix gegenüber allen diesen chiralen Einflüssen resultiert aus sogenannten *kooperativen Effekten*, die häufig zu einer großen Chiralitätsverstärkung führen.^[58] Diese äußert sich in einer nicht-linearen Beziehung zwischen der Enantiomerenreinheit der eingesetzten Monomere und den optischen Eigenschaften der entstehenden Polymere. Die kooperativen Effekte erfolgen aus der Tatsache, dass die Anzahl der Helixumkehrpunkte in dem Polymerrückgrat thermodynamisch stark begrenzt ist und somit eine große Anzahl an Monomereinheiten in den jeweiligen Helixsegmenten gezwungen ist einen bestimmten einheitlichen Drehsinn einzunehmen. Das jeweilige Ausmaß der Kooperativität ergibt sich durch die Multiplikation des Chiralitätsbeitrags einer Monomereinheit mit der Zahl der Monomere in einem Abschnitt gleicher Gängigkeit. Die kumulierten Chiralitätsbeiträge bestimmen dann den Überschuss einer Helixgängigkeit über die andere und damit die optische Aktivität.^[58] Diese hängt deshalb wie die Anzahl der Helixumkehrpunkte stark und reversibel von der Temperatur ab.^[53]

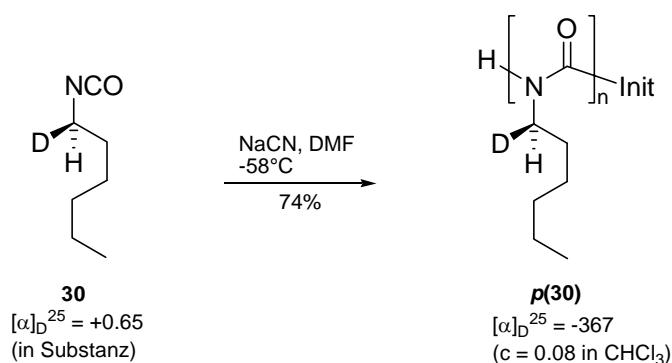
2.3.1 Homopolymerisation von chiralen Monomeren

Das erste optisch aktive Polyisocyanat wurde von Goodman *et al.*^[73] hergestellt, indem sie D-β-Phenylpropylisocyanat **29** unter den Bedingungen von Shashoua^[45] mit NaCN als Initiator in DMF polymerisierten (Schema 2–2).



Schema 2–2: Erste Homopolymerisation eines chiralen Polyisocyanats nach Goodman *et al.*^[73]

Das resultierende Polymer **p(29)** wies einen sehr hohen Drehwert auf, der zudem - verglichen mit dem Monomer – ein entgegengesetztes Vorzeichen hatte (vgl. Schema 2–2). Hohe Drehwerte für die Homopolymere in Lösung werden bei allen Polyisocyanaten aus chiralen Monomeren beobachtet. Die enorme optische Aktivität (Drehwert und Circular dichroismus) der Polymere beruht dabei auf einem großen Überschuss an Monomereinheiten in einer bevorzugten Helixgängigkeit. Eine Helixkonformation wird dann energetisch begünstigt sein, wenn die Polymerabschnitte aus (M)- und (P)-Helix Diastereomere werden, weil ein Polyisocyanat einheitlich konfigurierte chirale Seitengruppen enthält. Der Energieunterschied pro Monomer kann dabei zwar gering sein, doch durch die kooperativen Effekte werden die Unterschiede zwischen links- und rechtsgängiger Helix ausreichend groß und führen auf Grund des seltenen Auftretens von Helixwendepunkten zu einem Überschuss an einem Helixdreh Sinn. Die optische Aktivität eines Polymers ist dabei stets größer als die des jeweiligen Monomers, weil die helikale Konformation des Polymerrückgrats als ein Verstärker der chiralen Information der Seitengruppen auftritt. Ein beeindruckendes Beispiel hierfür ist das folgende: Green *et al.*^[55, 74, 75] polymerisierten das enantiomerenreine, α-deuterierte n-Hexylisocyanat-Monomer **30**, welches nur durch die Deuterium-Substitution chiral ist (Schema 2–3).



Schema 2–3: Polymerisation von (*R*)-1-Deuterium-*n*-hexylisocyanat **30** nach Green *et al.*^[55, 74]

Dabei beobachteten sie einen überraschenden Einfluss des Isotops auf das Verhältnis der Helixgängigkeiten: Das Polymer **p(30)** lag mehrheitlich einhändig vor, erkennbar an dem wesentlich größeren Drehwert des erhaltenen Polymers im Gegensatz zum Monomer **30** (vgl. Schema 2–3). Green *et al.*^[55] zeigten damit, dass der Austausch eines Protons gegen Deuterium ausreichend ist, um durch kooperative Effekte und Chiralitätsverstärkung eine Vorzugskonformation im resultierenden Polymer zu induzieren. Der sehr große Drehwert für das Polyisocyanat **p(30)** beruht daher nicht auf der Isotopen-Substitution, sondern auf dem überwiegend einhändig-helikalen Polymerrückgrat und dessen großem Beitrag zur optischen Aktivität.

Durch Untersuchungen an Homopolymeren aus chiralen Monomeren fand man auch den folgenden Zusammenhang heraus: Je geringer der Abstand des Chiralitätszentrums in der Seitenkette zum Polymerrückgrat ist, desto größer wird sein Einfluss auf die Helixkonformation sein, weil eine chirale Wechselwirkung zwischen der Asymmetrie der Seitengruppen und der helikalen Hauptkette eintreten kann. Eine Helixgängigkeit wird dann stark bevorzugt sein.^[58] Je weiter der Abstand des Stereozentrums in der Seitenkette zunimmt, desto weniger effektiv kann das Chiralitätszentrum den Überschuss einer Helixgängigkeit im Polymerrückgrat induzieren.^[76] Dies zeigt sich in einer erniedrigten optischen Aktivität, z. B. in einem geringeren Drehwertbetrag, wie bei den Polymeren **p(S*)–p(32)**, die in Abbildung 2-8 dargestellt sind.

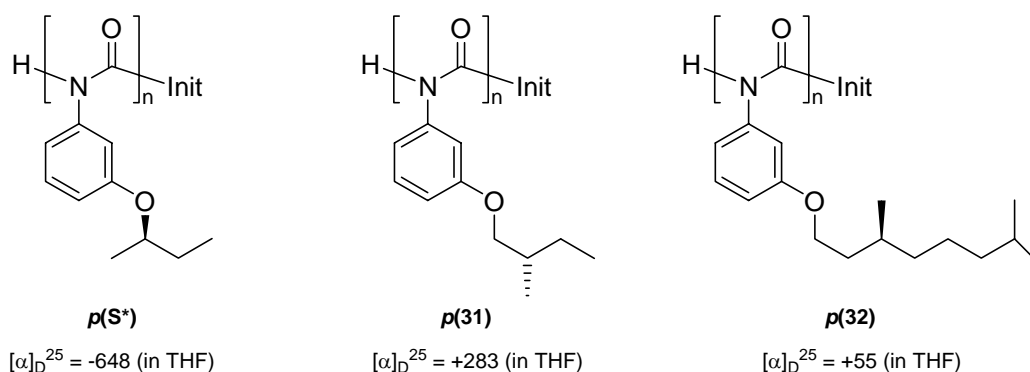


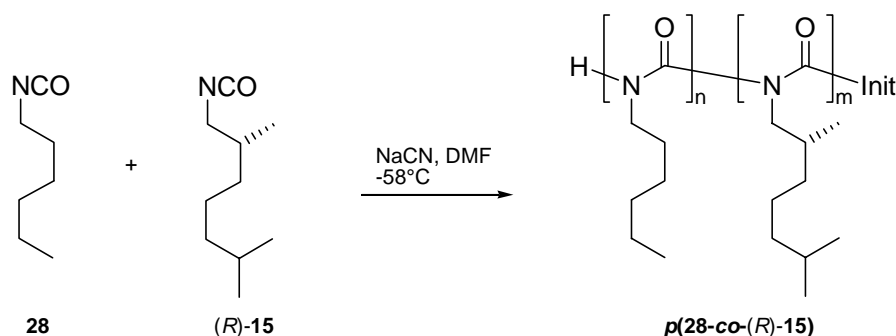
Abbildung 2-8: Einfluss des Abstandes eines Seitenketten-Chiralitätszentrums zum Rückgrat eines Homopolymers auf den Betrag des Drehwerts.^[77]

2.3.2 Copolymere mit chiralen Monomeren

Die Forschungsgruppe um Mark M. Green untersuchte weiterhin die kooperativen Effekte innerhalb der Polyisocyanat-Helixkonformation, indem sie die helikale Präferenz von Copolymeren aus verschiedenen chiralen und achiralen Isocyanaten in unterschiedlichster Zusammensetzung ermittelte.^[58] Für das Erreichen der im Folgenden beschriebenen Effekte ist es wichtig, dass wirklich ein statistisches Polymer vorliegt, denn nur dann kann das helikale Rückgrat als Chiralitätsverstärker wirken.

2.3.2.1 „Sergeant & Soldier“-Copolymere

Zunächst synthetisierten Green *et al.*^[78, 79] Copolymere aus dem achiralen *n*-Hexylisocyanat **28** und verschiedenen Anteilen des chiralen (*R*)-Dimethylheptylisocyanats (*R*)-**15** und untersuchten anschließend deren optische Aktivitäten (Schema 2-4).



Schema 2-4: Herstellung eines „Sergeant & Soldier“-Copolymers ***p*(28-co-(*R*)-15)** nach Green *et al.*^[78]

Dabei entdeckten sie, dass die Copolymere, die aus hauptsächlich achiralen Monomeren und nur einer kleinen Menge an chiralen Monomeren bestanden, dennoch relativ große Drehwerte aufwiesen. So führte schon ein Anteil von nur 15% der chiralen Monomere (*R*)-**15** im Copolymer ***p*(28-co-(*R*)-15)** praktisch zur

gleichen optischen Aktivität wie ein nur aus chiralen Einheiten aufgebautes Homopolymer. Daraus schlossen sie, dass die Anwesenheit selbst kleinster Anteile an chiralen Monomeren einen großen Einfluss auf die Gesamtkonformation des Copolymers hat und eine helikale Vorzugshändigkeit induziert wird.

Green *et al.*^[78] prägten für derartige polymere Systeme den Begriff „Sergeant & Soldier“-Copolymere, weil eine Minderheit an chiralen Monomeren (= Sergeants) einer größeren Anzahl an achiralen Monomeren (= Soldiers) „befiehlt“, ihre bevorzugte Helixgängigkeit einzunehmen. Die wenigen chiralen Gruppen favorisieren einen bestimmten Drehsinn und kooperative Effekte verstärken wiederum selbst diesen geringen chiralen Einfluss und erlauben es ihm, den Helixdrehsinn von großen Teilen der Kette zu kontrollieren. Die kooperative Wirkung führt zu einem nicht-linearen Effekt, der sehr gut in einem Diagramm verdeutlicht werden kann, in dem der Drehwert eines typischen „Sergeant & Soldier“-Copolymers gegen die Stoffmenge an chiralen Gruppen aufgetragen ist (Abbildung 2-9).

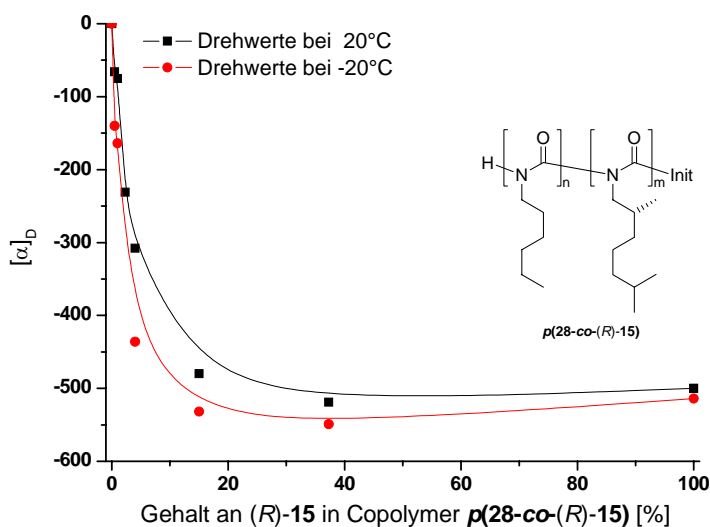


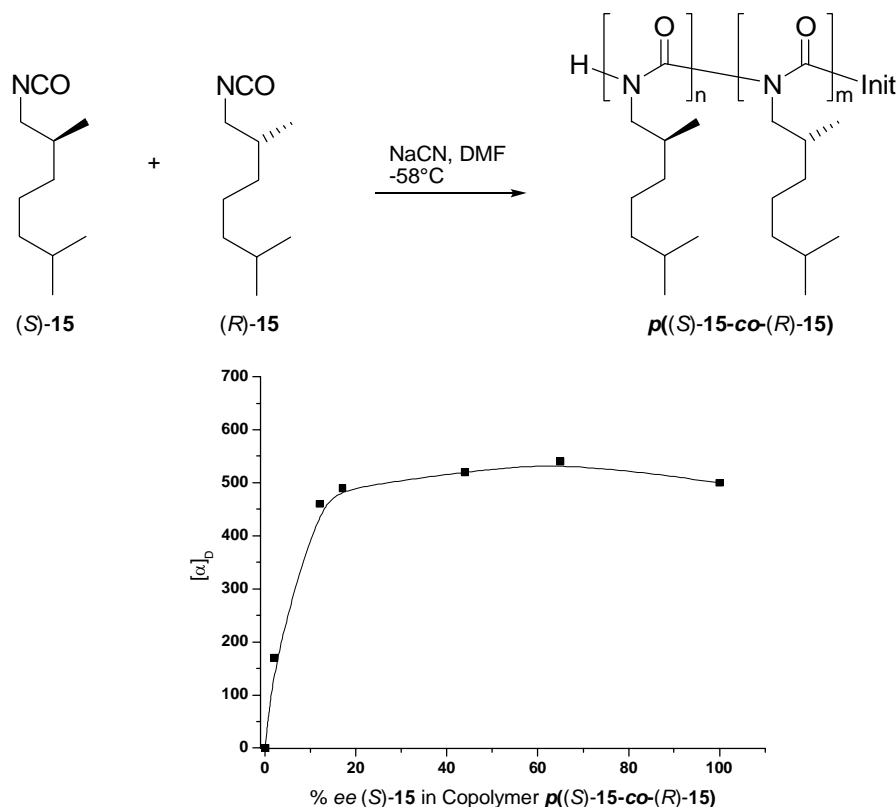
Abbildung 2-9: Drehwerte des „Sergeant & Soldier“-Copolymers **p(28-co-(R)-15)** in CHCl₃ bei verschiedenen Anteilen von (R)-15 (Daten wurden der Literatur entnommen).^[78]

Es wird mit zunehmendem Sergeant-Gehalt zunächst ein starkes Ansteigen des Drehwertbetrages, dann eine Abnahme der Steigerung und schließlich eine schnelle Konvergenz zu einem Maximum an optischer Aktivität bei bereits kleinen Mengen an chiralem Monomer im Copolymer beobachtet. Dieser Zusammenhang tritt besonders bei aliphatischen Copolymeren auf; es sind aber auch Beispiele für aromatische „Sergeant & Soldier“-Copolymere bekannt.^[66]

Ab welcher Zusammensetzung in einem „Sergeant & Soldier“-Copolymer der maximale Drehwert erreicht wird, hängt von den jeweiligen Monomeren ab. Ist die chirale Induktion des Sergeants nur schwach ausgeprägt, z. B. weil das stereogene Zentrum sehr weit von der Polymerhauptkette entfernt ist, kann der Verlauf auch bei hohen Konzentrationen des chiralen Monomers noch linear sein.^[79, 80] Andererseits kann die Konvergenz auch bei niedrigen Konzentrationen des chiralen Monomers schon erreicht werden, wenn die chirale Induktion des Sergeants stark ausgeprägt oder das achirale Monomer sterisch sehr anspruchsvoll ist.^[81]

2.3.2.2 „Majority Rule“-Copolymere

Green *et al.*^[82] stellten Copolymere aus den beiden Enantiomeren des 2,6-Dimethylheptylisocyanat-Monomers **15** her, wobei sie das eine Enantiomer (*S*)-**15** in geringem Überschuss einsetzten. Die dabei gebildeten Copolymere *p*((*S*)-**15-co**(*R*)-**15**) wiesen die gleiche optische Aktivität auf wie ein Homopolymer aus dem enantiomerenreinen Monomer (*S*)-**15** (Schema 2-5).

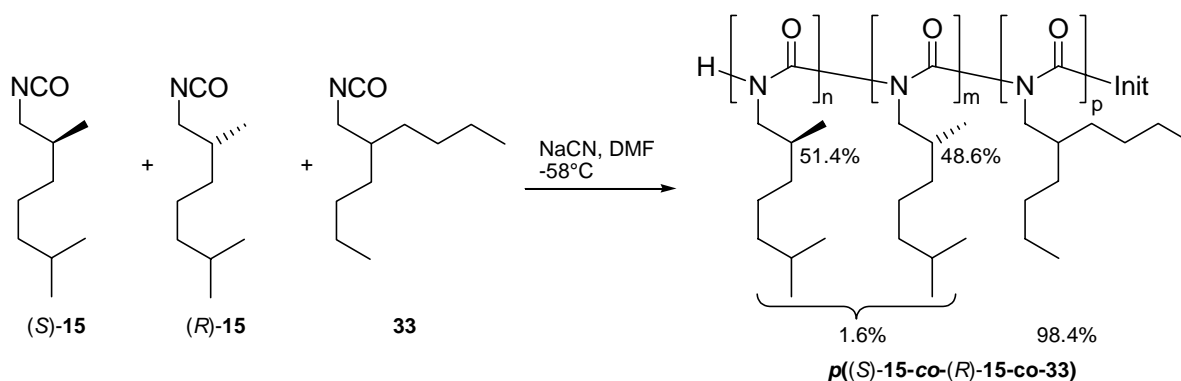


Schema 2-5: Oben: Herstellung des „Majority Rule“-Copolymers *p*((*S*)-**15-co**(*R*)-**15**) nach Green *et al.*^[82]; Unten: Drehwerte des Copolymers *p*((*S*)-**15-co**(*R*)-**15**) bei verschiedenen Enantiomerenüberschüssen im Monomer (*S*)-**15** (Daten wurden der Literatur entnommen).^[82]

Es wurde erneut eine nicht-lineare Abhängigkeit zwischen dem Enantiomerenüberschuss des Monomers und der optischen Aktivität des Copolymers beobachtet. Bereits ein Enantiomerenüberschuss von 12% des Enantiomers (S)-15 war ausreichend, um die gleiche optische Aktivität wie im Homopolymer *p*((S)-15) zu erreichen. Selbst ein Enantiomerenüberschuss von 2% führte immer noch zu einem Drittel der optischen Aktivität des Homopolymers.

Die Fähigkeit der mehrheitlich vorhandenen Enantiomere, den anderen Monomeren ihre bevorzugte Gängigkeit aufzuzwingen, wird „Majority rule“ (= „Mehrheitsregel“) genannt. Die „Majority rule“ lässt sich wiederum durch kooperative Effekte erklären. Um die Zahl der Helixumkehrpunkte entlang des Rückgrats zu verringern, sind die Monomereinheiten gezwungen, eine einheitliche Helixgängigkeit unabhängig von ihrer Seitengruppenkonfiguration einzunehmen. Der Helixdrehsinn, der von der Mehrheit der Seitengruppen bevorzugt wird, kann sich dabei schließlich durchsetzen.

Auch die Superposition beider Effekte wurde untersucht, indem ein statistisches Terpolymer aus den beiden Enantiomeren des Monomers 15 und einer dritten, achiralen Komponente 33 erzeugt wurde (Schema 2-6).^[81, 83]



Schema 2-6: Herstellung eines Terpolymers aus zwei enantiomeren Monomeren und einem achiralen Monomer.^[83]

Dabei zeigte sich, dass der „Majority rule“-Effekt und seine Auswirkungen auf die optische Aktivität des Polymers von der Anwesenheit der achiralen Einheiten unbeeinflusst war, selbst wenn die achiralen Seitengruppen in hoher Konzentration vorlagen. So wurde für das Terpolymer *p*((S)-15-co-(R)-15-co-33) aus 98.4% achiralen Monomeren 33 und 1.6% chiralen Einheiten 15 mit einem Enantiomerenüberschuss von nur 2.8% fast die gleiche optische Aktivität detektiert wie für das Copolymer *p*((S)-15-co-(R)-15) aus denselben chiralen Monomeren und

einem identischen Enantiomerenüberschuss. Die optische Aktivität änderte sich erst ab einer Zusammensetzung von 99.2% achiralen und 0.8% chiralen Einheiten. Da der beobachtete Effekt selbst bei hohen Anreicherungen an achiralen Seitengruppen unabhängig von deren Konzentration ist, wird er als „Diluted Majority rule“ bezeichnet.^[83] Die „Diluted Majority rule“ beruht dabei auf folgendem Effekt: Während die achiralen Seitengruppen sich in Bezug auf die Präferenz ihrer Helixgängigkeit neutral verhalten, vergrößert ihre hohe Konzentration die Länge der einheitlichen helikalen Abschnitte und damit die Größe der kooperativen Effekte. Diese vergrößerten kooperativen Effekte gleichen die Verdünnung des Chiralitätsbeitrags einer Monomereinheit auf die Helixkonformation gerade aus.

Bei der Verwendung von zwei strukturell verschiedenen nicht-racemischen, chiralen Monomeren ist das Verhalten der resultierenden Copolymere komplizierter und abhängig von der Stärke des chiralen Einflusses der einzelnen Monomere. Induzieren die beiden Gruppen zwei unterschiedliche Helixgängigkeiten, wird die optische Aktivität des Copolymers gering und stark abhängig von der Temperatur und der jeweiligen Zusammensetzung sein.^[84, 85]

2.3.3 Bestimmung der optischen Aktivität von chiralen Polyisocyanaten

Die optische Aktivität eines chiralen Polyisocyanats lässt sich durch Messungen des Drehwerts $[\alpha]$ oder der molaren Elliptizität $[\Theta]$ aus Untersuchungen des Circular dichroismus (CD) bestimmen.^[86, 87]

Dabei ist die Messung des Drehwerts eine weniger aussagekräftige Methode, weil der Drehwert von mehreren Effekten unterschiedlich beeinflusst werden kann. Andererseits ermöglicht sie einen schnellen Überblick über die optische Aktivität von Substanzen. Im Gegensatz dazu ist der Circular dichroismus eine wichtige Ergänzung zur Charakterisierung von chiralen Molekülen. Die bekannteste Variante der CD-Spektroskopie, die ECD-Spektroskopie (electronic circular dichroism), ist allerdings nur anwendbar auf Moleküle, die ein oder mehrere optisch aktive Chromophore, die im UV-Bereich Licht absorbieren, enthalten. Diese Chromophore müssen entweder selbst chiral sein oder es handelt sich um achirale Gruppen, die sich in einer chiralen Umgebung befinden. In der CD-Spektroskopie werden dann von jedem einzelnen Chromophor die Cotton-Effekte (des Absorptionsmaximums) durch

Messung der Elliptizität bei einer bestimmten Wellenlänge ermittelt.^[88, 89] Die absolute Konfiguration kann durch Vergleich der CD-Spektren ähnlicher Chromophore oder theoretisch berechneten Spektren analysiert werden.^[90]

Optisch aktive Polyisocyanate zeigen große Cotton-Effekte für die Polyamidabsorption, wenn das vorliegende Polymer eine mehrheitlich einhändig-helikale Konformation in Lösung besitzt. Die maximale molare Elliptizität der Bande des Polymerrückgrats kann dann als Maßstab für den Grad der Einhändigkeit der Helix genutzt werden. Damit gilt ein intensives CD-Signal als direkter Beleg für das Überwiegen einer Helixgängigkeit.

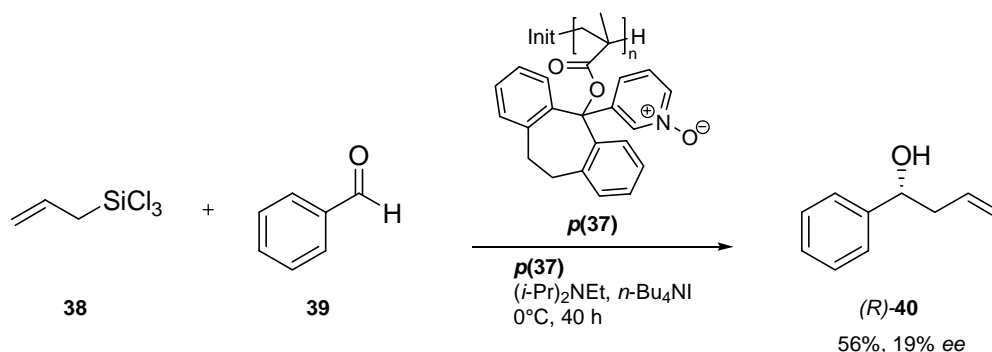
Der Polyamid-Chromophor des Polymerrückgrats wird stark von der vorliegenden Helixkonformation beeinflusst.^[63] Diese ist wiederum abhängig von der sterischen und elektronischen Beschaffenheit der Seitengruppe und kann sich deshalb für aliphatische und aromatische Polyisocyanate unterscheiden. Im CD-Spektrum kann der Amid-Chromophor eines aliphatischen Polyisocyanats bei etwa 255 nm beobachtet werden. Von Poly(arylisocyanaten) wurde berichtet, dass sie oberhalb von 260 nm absorbieren.^[52, 91] Sofern entsprechende Chromophore vorhanden sind, können auch Seitengruppenkonformationen sichtbar gemacht werden. Die Bildung von Aggregaten oder von Überstrukturen kann ausgeschlossen werden, wenn sich Lage und Form des CD-Signals nicht verändern.

Die gemessenen optischen Eigenschaften sind dabei immer von der Temperatur und dem Molekulargewicht abhängig.^[92-94] Je größer die Kettenlänge, desto höher ist auch die optische Aktivität. Dies gilt allerdings nur in einem gewissen Bereich. Ab einem bestimmten Polymerisationsgrad ändert sich der Drehwert bzw. das CD-Signal nicht mehr. Es kann dann davon ausgegangen werden, dass ein weitgehend einhändiges Polymer vorliegt. In der Literatur wurde über Poly(arylisocyanate) berichtet, bei denen bereits ab einem Polymerisationsgrad von $DP = 50$ und unabhängig vom Molekulargewicht der Drehwert in etwa konstant war.^[66, 95] Andere Gruppen berichteten von einem mehrheitlich einhändigen Poly(arylisocyanat) erst ab einem Polymerisationsgrad von $DP = 700$ ^[77] oder $DP = 1000$.^[91] Für Poly(alkylisocyanate) wurde dokumentiert, dass ein konstanter Wert ab einem Polymerisationsgrad von $DP = 500$ vorlag.^[75] In jedem Fall bedeutet dies, dass Polymere, deren Drehwerte oder

CD-Signale miteinander verglichen werden sollen, auch in etwa gleich lang sein müssen.

Bei temperaturabhängigen CD-Messungen beobachtet man, dass das Signal des Amid-Chromophors der Hauptkette beim Abkühlen zunimmt (ein Helixsinn wird stärker bevorzugt). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der dynamischen helikalen Struktur, denn bei niedriger Temperatur gibt es weniger Helixumkehrpunkte, sodass die kooperierenden Helixsegmente länger sind und die wenigen chiralen Gruppen mehr achirale Einheiten beeinflussen können.

Ebenso konnten Reggelin *et al.*^[38] bereits zeigen, dass helikal-chirale Polymere in Form von sterisch-überfrachteten Polymethacrylat-*N*-oxiden organokatalytisch wirken. Von C. Müller wurden Pyridyl-substituierte Polymethacrylate oxidiert und als Organokatalysator **p(37)** in der asymmetrischen Addition von Allyltrichlorsilan **38** an Benzaldehyd **39** eingesetzt. Dabei konnte der Homoallylalkohol (*R*)-**40** mit einem Enantiomerenüberschuss von 19% bei einer Ausbeute von 56% isoliert werden (Schema 2–8).

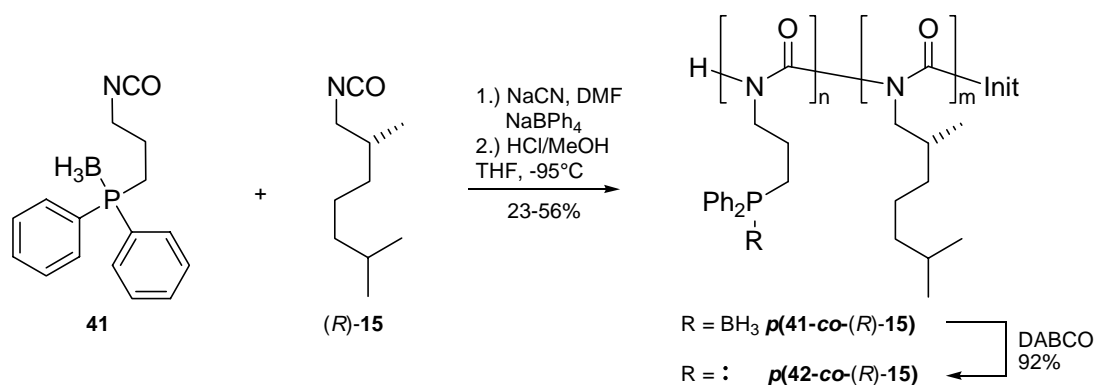


Schema 2–8: Asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd **39** mit dem helikal-chiralen Polymethacrylat-*N*-oxid **p(37)** als Organokatalysator.^[38]

Die beiden Ergebnisse zeigen die prinzipielle Eignung helikaler Polymere als chirale Liganden oder als enantioselektive Organokatalysatoren. Die dennoch moderate Selektivität in den untersuchten Reaktionen wurde auf einen ineffizienten Chiralitätstransfer vom helikalen Polymerrückgrat zu den Triaryl-Seitengruppen zurückgeführt. Da ein Triaryl-System aus einer Vielzahl von diastereomorphen Propeller-Konformationen bestehen kann,^[96] führte dies wahrscheinlich zu einer uneinheitlichen Mikroumgebung an den katalytisch aktiven Zentren und wirkte sich in der Folge negativ auf die asymmetrische Induktion aus.

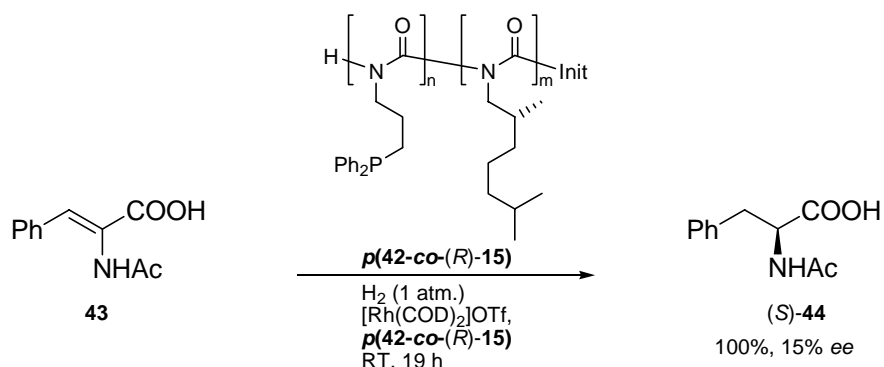
2.4.2 Poly(alkyl)- und Poly(arylisocyanate)

Parallel zu den Untersuchungen der statischen Polymethacrylate wurden im Arbeitskreis Reggelin auch dynamische Poly(alkyl-) und Poly(arylisocyanate) auf ihre Eignung als Liganden für Übergangsmetalle überprüft. Zur Herstellung von einhändigen Polymeren nutzte man das „Sergeant & Soldier“-Prinzip und copolymerisierte achirale, Donoratom-funktionalisierte Monomere mit kleinen Mengen an bekannten chiralen Isocyanaten. Auf diese Weise konnten von M. Klußmann erstmals Phosphan-funktionalisierte Polyisocyanate hergestellt werden (Schema 2–9).^[36]



Schema 2-9: Copolymerisation des neuartigen Phosphan-funktionalisierten Monomers **41** mit dem bekannten Sergeant-Monomer **(R)-15**.^[36]

Das Phosphan-modifizierte Copolymer **p(42-co-(R)-15)** wurde als Ligand für Rhodium eingesetzt und der entstandene polymere Komplex hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität untersucht. Dieser zeigte sich als aktiver Katalysator in der asymmetrischen Hydrierung von α -N-Acetamidozimtsäure **43**. Die Reaktion führte bei Wasserstoff-Atmosphärendruck unter vollständigem Umsatz zu den Hydrierungsprodukten. Das Enantiomer **(S)-44** wurde aber nur mit einem geringen Enantiomerenüberschuss von 15% gebildet (Schema 2-10).^[36]



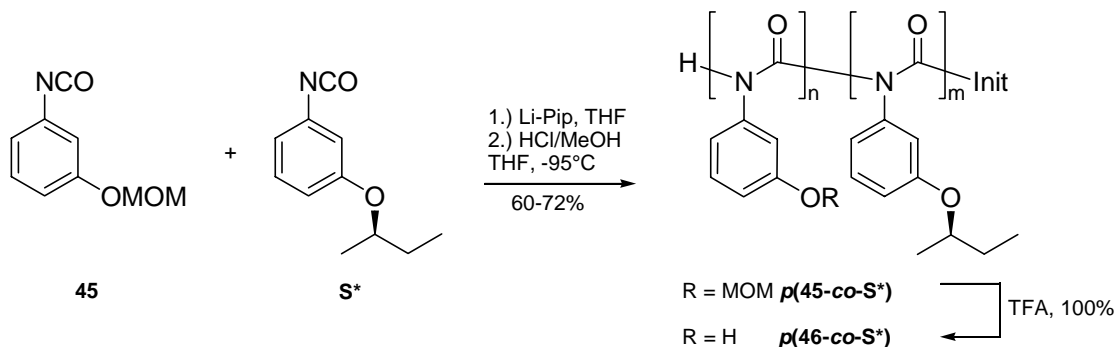
Schema 2-10: Einsatz des Copolymers **p(42-co-(R)-15)** als Ligand in der Rhodium-katalysierten, asymmetrischen Hydrierung.^[36]

Eine Ursache für die niedrige Stereoselektivität könnte darin liegen, dass die flexiblen Alkyl-Seitengruppen die helikale Chiralität des Polymerrückgrats nicht ausreichend auf die katalytisch aktiven Zentren übertragen konnten.

Im Gegensatz zu den Poly(alkylisocyanaten) sind bei den Poly(arylisocyanaten) keine konformationellen Freiheitsgrade durch einen Spacer vorhanden, weil die Aryleinheit direkt an das Polymerrückgrat gebunden ist. Da somit die an den Aromaten angebrachten Donoratome sehr nahe am Rückgrat liegen, wurde ein wesentlicher

Einfluss des helikal-chiralen Polymers auf die Mikroumgebung der katalytisch wirksamen Stellen vermutet.

Zur Überprüfung dieser Annahme untersuchte S. Dörr aromatische Polyisocyanate mit Hydroxy-funktionalisierten Seitengruppen. Dazu stellte er zunächst das statistische Polymer $p(45-co-S^*)$ durch Copolymerisation des Methoxymethyl(MOM)-geschützten Monomers **45** und des chiralen Isocyanats S^* her und entschützte dieses Copolymer anschließend mit Trifluoressigsäure (TFA) (Schema 2-11).^[97]



Schema 2-11: Herstellung des mit Hydroxy-Gruppen funktionalisierten Copolymers $p(46-co-S^*)$ mit Lithiumpiperidid (Li-Pip) als Initiator.^[97]

Eine GPC-Analyse des MOM-geschützten Copolymers $p(45_{75}-co-S^*_{25})$ ergab bei einem Sergeant-Anteil von 25% eine mittlere molare Masse von $M_n = 14000$ g/mol. Der Drehwert betrug $[\alpha]_D^{20} = -429$ in THF. Demgegenüber hatte die entschützte Form des Copolymers $p(46_{75}-co-S^*_{25})$ eine Molmasse von $M_n = 15000$ g/mol und einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -557$ in THF. Beide Copolymere zeigten bei der Auftragung der Drehwerte gegen die Copolymer-Zusammensetzung ein typisches „Sergeant & Soldier“-Verhalten (Abbildung 2-10).

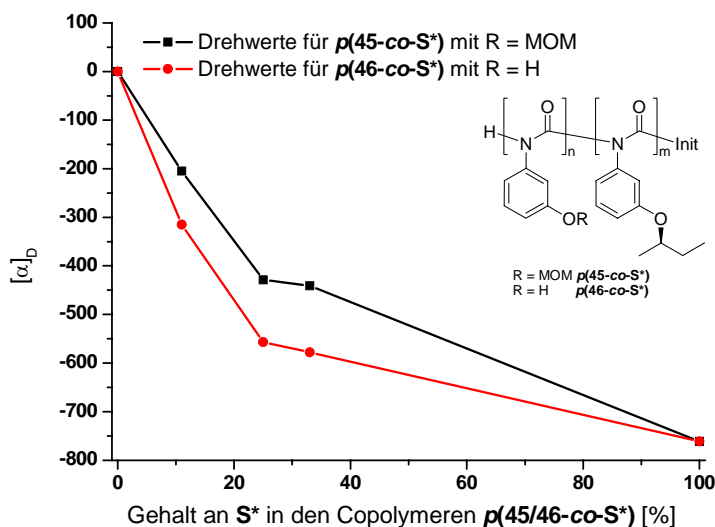
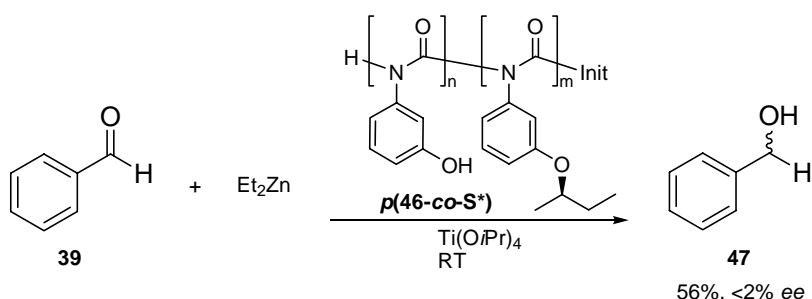


Abbildung 2-10: Drehwerte der Copolymere **p(45-co-S*)** und **p(46-co-S*)** in THF bei verschiedenen Anteilen von S* (alle Werte stammen von S. Dörr).^[97]

Anschließend wurde das phenolisch funktionalisierte Polymer **p(46-co-S*)** als chiraler Ligand für Titan in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **39** eingesetzt (Schema 2-12).^[97] Allerdings deuten die niedrige Ausbeute und der nicht vorhandene Enantiomerenüberschuss des Produktes auf einen langsamen Umsatz und eine fehlende chirale Induktion hin.



Schema 2-12: Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **39** unter Einwirkung eines Ti-**p(46-co-S*)**-Komplexes.^[97]

Das Problem der geringen Stereoselektivität der Polyisocyanate in den katalytischen Umsetzungen ist offenbar ebenfalls auf die mangelnde Übertragung der im Rückgrat des Polymers gespeicherten chiralen Information auf die Mikroumgebung der katalytisch aktiven Zentren zurückzuführen. Um diesen Einfluss zu erhöhen, bietet sich die Anwendung mehrzähliger Monomerbausteine an. Außerdem sollten in folgenden Polyisocyanatsynthesen die Löslichkeiten der Polymere durch Anbringen von *n*-Alkylketten an die Monomereinheiten verbessert werden. Eine weitere Möglichkeit, um das katalytische Potential der helikalen Poly(arylisocyanate) zu

verbessern, wäre die Substitution der Hydroxy-Funktionalität durch andere Donoren wie Phosphor- oder Stickstoff-tragende Gruppen. Derartige Untersuchungen wurden zeitgleich zu dieser Arbeit von N. Zipf durchgeführt.^[98]

Trotz der insgesamt nur geringen Enantioselektivitäten auf dem Gebiet der helikalen Polyisocyanate wurde eine Eignung dieser Polymerklasse als Organokatalysatoren vermutet. Zur Erhöhung der Selektivitäten und der Leistungsfähigkeit dieser Polymere sollte auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit den Polymethacrylaten der Aspekt des Chiralitätstransfers vom Polymerrückgrat zu den katalytisch aktiven Stellen über eine definierte Seitengruppenkonformation berücksichtigt werden. Doch anstatt eine große Anzahl von chiralen Propeller-Konformationen in der Seitengruppe zu erzeugen, musste die Zahl der katalytisch aktiven Konformere deutlich reduziert werden. Gleichzeitig sollte aber eine starke Wechselwirkung zwischen dem helikalen Rückgrat und diesen Konformationen erhalten bleiben. In diesem Zusammenhang wurde man auf Biarylachsen als stereogenes Element aufmerksam.

2.5 Chiralitätstransfer durch *tropos*-Biarylachsen

Eine chirale Achse ist ein in der asymmetrischen Katalyse häufig auftretendes stereogenes Element. Damit eine Verbindung axial-chiral ist, müssen unterschiedliche Substituenten auf den beiden Seiten einer Achse vorhanden sein. Des Weiteren können konfigurationsstabile (*atropos*) und konfigurationslabile (*tropos*) Biarylachsen unterschieden werden.^[99] *atropos*-Biaryl-derivate, bei denen die Drehbarkeit um die Einfachbindung blockiert ist, liegen bei Raumtemperatur als zwei axial-chirale Enantiomere (Atropisomere) vor. Im Gegensatz dazu können *tropos*-Rotamere ineinander überführt werden. Um diese beiden Zustände voneinander unterscheiden zu können, wurde willkürlich eine Halbwertszeit von 1000 Sekunden als Anforderung an ein *atropos*-Biaryl festgelegt^[100] (Abbildung 2-11).

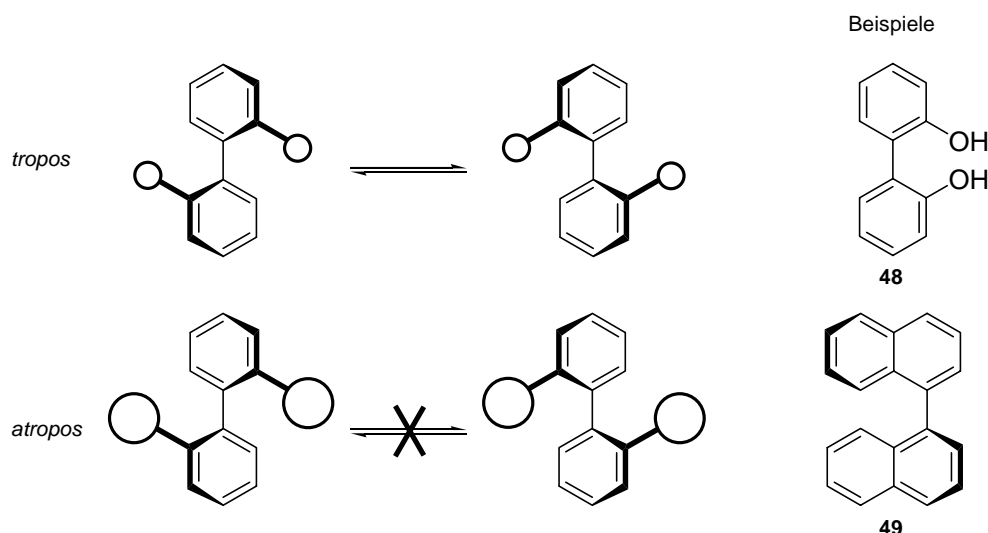
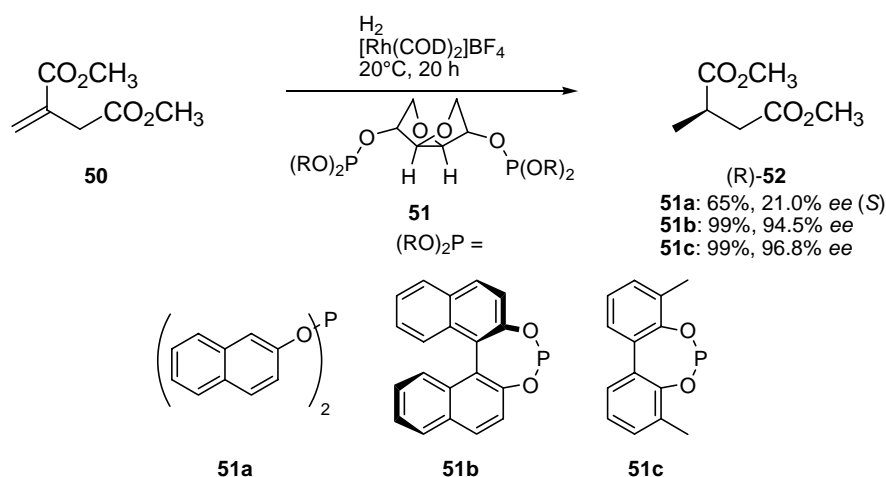


Abbildung 2-11: *Tropos* und *atropos* Biaryle.^[99]

Das Auftreten von – bei Raumtemperatur trennbaren – Atropisomeren hängt damit stark von der Temperatur, dem sterischen Anspruch der Substituenten und der Anwesenheit von Verbrückungen ab.^[101] Bei tiefer Temperatur ist selbst in *tropos*-Biarylen mit geringer sterischer Hinderung die Rotation erschwert, während andererseits auch *atropos*-Biaryle, die bei Raumtemperatur noch axial-chiral sind, beim Erhitzen atropisomerisieren können.

Meist sind es die *ortho*-Substituenten eines Biarylsystems, die durch ihren Raumanspruch die Rotationsbarriere erhöhen, sodass Atropisomerie auftritt. Mit zwei Substituenten in der 2,2'-Position liegen bei Raumtemperatur normalerweise *tropos*-Biaryle vor, außer wenn beide Gruppen sehr sperrig sind, wie in der Verbindung **49** aus Abbildung 2-11. Demgegenüber bilden dreifach *ortho*-substituierte Biaryle meistens bereits stabile Atropisomere aus, und vierfach *ortho*-substituierte Biaryle liegen selbst dann als *atropos*-Systeme vor, wenn die Substituenten klein sind.^[101]

Sowohl *tropos*- als auch *atropos*-Biaryle wurden schon vielfach erfolgreich in asymmetrischen Reaktionen eingesetzt. Besonders erfolgreich ist die Anwendung einer konformationell flexiblen *tropos*-Biarylachse in Kombination mit einem anderen stereogenen Element. Häufig wurden mit solchen Systemen höhere Enantiomerenüberschüsse als mit atropisomeren Biaryleinheiten erhalten. Dies zeigte sich auch in der von Reetz *et al.*^[102] untersuchten Rhodium-katalysierten Hydrierung von Itaconsäuredimethylester **50** unter Verwendung von auf Mannose basierenden Diphosphit-Liganden **51** (Schema 2-13).



Schema 2–13: Rhodium–katalysierte Hydrierung des Itaconsäuredimethylesters **50** mit Diphosphit-Liganden **51** nach Reetz *et al.*^[102]

Die erzielten Enantioselektivitäten belegten, dass eine axiale Chiralität in den Biaryleinheiten ausschlaggebend war und dass der Ligand mit flexibler *tropos*-Biphenyl-Einheit **51c** dem Binaphtholderivat **51b** mit festgelegter Chiralität überlegen war.

Aus den dynamischen axial-chiralen Konformation eines Biaryls resultieren durch Wechselwirkung mit einem anderen chiralen Element zwei miteinander im Gleichgewicht stehende, diastereomorphe Konformere. Wenn eines dieser Konformere schneller reagiert als das andere, dann sollte eine hohe Stereoselektivität erreicht werden.^[102] Andererseits könnte sich aber auch nur ein konformationelles Diastereomer bevorzugt bilden, das dann ebenso reaktionsbestimmend wäre.^[99]

Dieses Prinzip eröffnet die Möglichkeit, aus chiralen Trägern und flexiblen inhärent chiralen Fragmenten leistungsfähige Katalysatoren herzustellen. Ein weiterer Vorteil in der Anwendung von labilen Stereoelementen besteht darin, dass die selektivitätsbestimmenden Biaryl-derivate nicht in die beiden enantiomeren Formen gespalten werden müssen.

3 Zielsetzung

Aufmerksam gemacht durch die spektakuläre Arbeit von Reetz *et al.*,^[102] die zeigte, dass chirale Achsen in *tropos*-Liganden von anderen Chiralitätselementen desselben Moleküls kontrolliert werden können, und den Erkenntnissen über triarylsubstituierte Polymethacrylate, die darauf hinwiesen, dass sich Seitengruppenkonformationen durch eine chirale Polymerhauptkette einstellen lassen, wurde die Idee entwickelt, diese beiden erfolgreichen Konzepte miteinander zu verbinden. Es wurde das Ziel abgeleitet, ein helikales Polymerrückgrat zu nutzen, um in einer *tropos*-Biaryl-Seitenkette eine chirale Achse zu induzieren und diese für einen Chiralitätstransfer zu katalytisch aktiven Zentren zu verwenden (Abbildung 3-1).

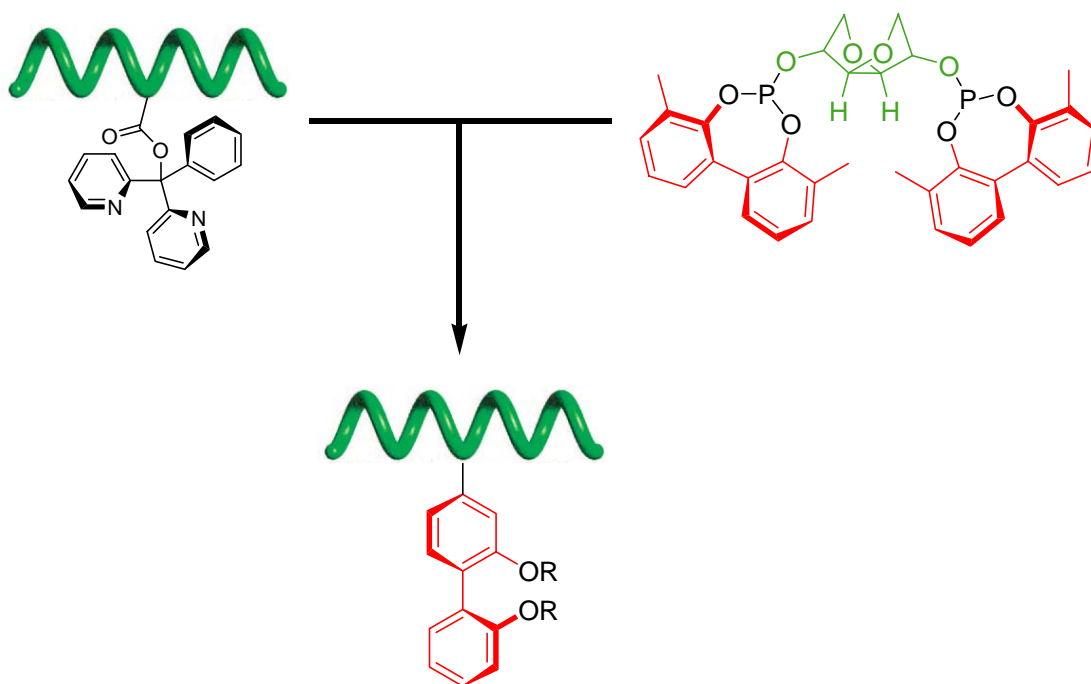


Abbildung 3-1: Verknüpfung der beiden erfolgreichen Konzepte: Nutzung eines helikalen Rückgrats zur Induktion einer Seitenkettenkonformation (oben links) und stereochemische Kontrolle von *tropos*-Achsen in Biphenol-basierten Phosponaten durch einen zentrochiralen Kern (oben rechts).

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit sich das helikale Rückgrat der Polyisocyanate dafür eignet, stereolabile Biarylachsen zu beeinflussen und ob unter Ausnutzung dieses Prinzips eine neuartige Klasse an polymeren Organokatalysatoren geschaffen werden kann. Dazu sollten im Hinblick auf die organokatalytische Anwendung statistische, biphenolische „Sergeant & Soldier“-Copolymere **p(53-co-S*)** aus entsprechenden Monomeren synthetisiert werden, die pro Seitenkette zwei Donoratome und eventuell eine Alkylkette zur Solubilisierung enthalten (Abbildung 3-2).

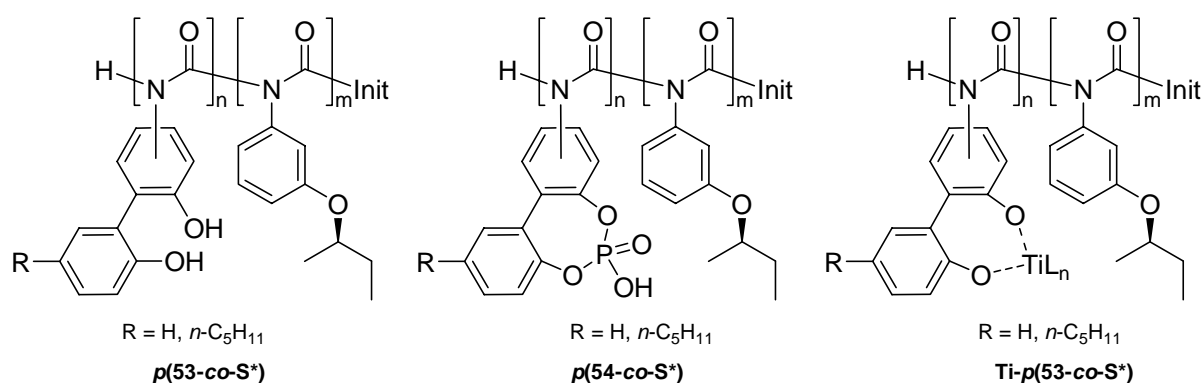


Abbildung 3-2: Darstellung der geplanten helikal-chiralen Polyisocyanate.

Weiterhin war geplant, diese Polymere **p(53-co-S*)** in Phosphorsäure-Derivate **p(54-co-S*)** umzuwandeln. Darüberhinaus würden die Polymere **p(53-co-S*)** die Möglichkeit eröffnen, die Donoratome der Seitenkette mit einem Metall (z. B. mit Titan wie in **Ti-p(53-co-S*)**) zu komplexieren. Allerdings standen die Metallkomplexe und ihre Anwendung als Katalysatoren nicht im Vordergrund des Interesses, da die Polymere vorrangig auf organokatalytische Aktivität getestet werden sollten. Insbesondere die helikal-chiralen Polymere **p(53-co-S*)** und **p(54-co-S*)** sollten als chirale Brønsted-Säuren in organokatalytischen Umsetzungen wirken. Als potentielle Testkatalysesysteme kamen hierzu vor allem folgende Reaktionen in Frage:

- Morita-Baylis-Hillman-Reaktion nach Schaus *et al.*^[103]
- Hetero-Diels-Alder-Reaktion nach Rawal *et al.*^[104]
- Hydrierung von Iminen nach Rueping *et al.*^[105]

Für die stereochemische Induktion in den katalytischen Reaktionen sollte – im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten im Arbeitskreis Reggelin – nicht das Helixrückgrat an sich, sondern die axiale Chiralität der *tropos*-Biaryleinheiten genutzt werden.

Deren Konformation wiederum sollte durch die helikale Chiralität des Polymerrückgrats erzeugt werden, die letztendlich durch den zentrochiralen Sergeant induziert wird (Abbildung 3-3).

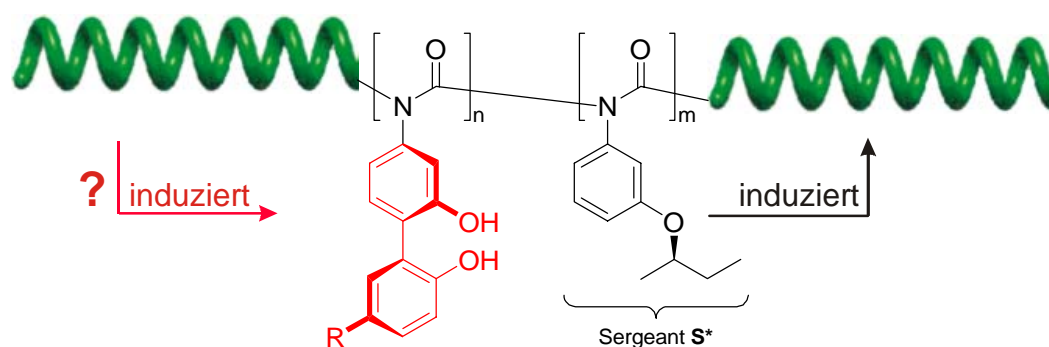


Abbildung 3-3: Erhoffte Induktion des helikal-chiralen Polymerrückgrats in die *tropo*-Biarylseitenkette.

Deshalb war die stereochemische Untersuchung der Polymere mit CD-Spektroskopie ein weiteres wichtiges Ziel dieser Arbeit, insbesondere im Hinblick darauf, wie sich die verschiedenen Chiralitätselemente untereinander beeinflussen können.

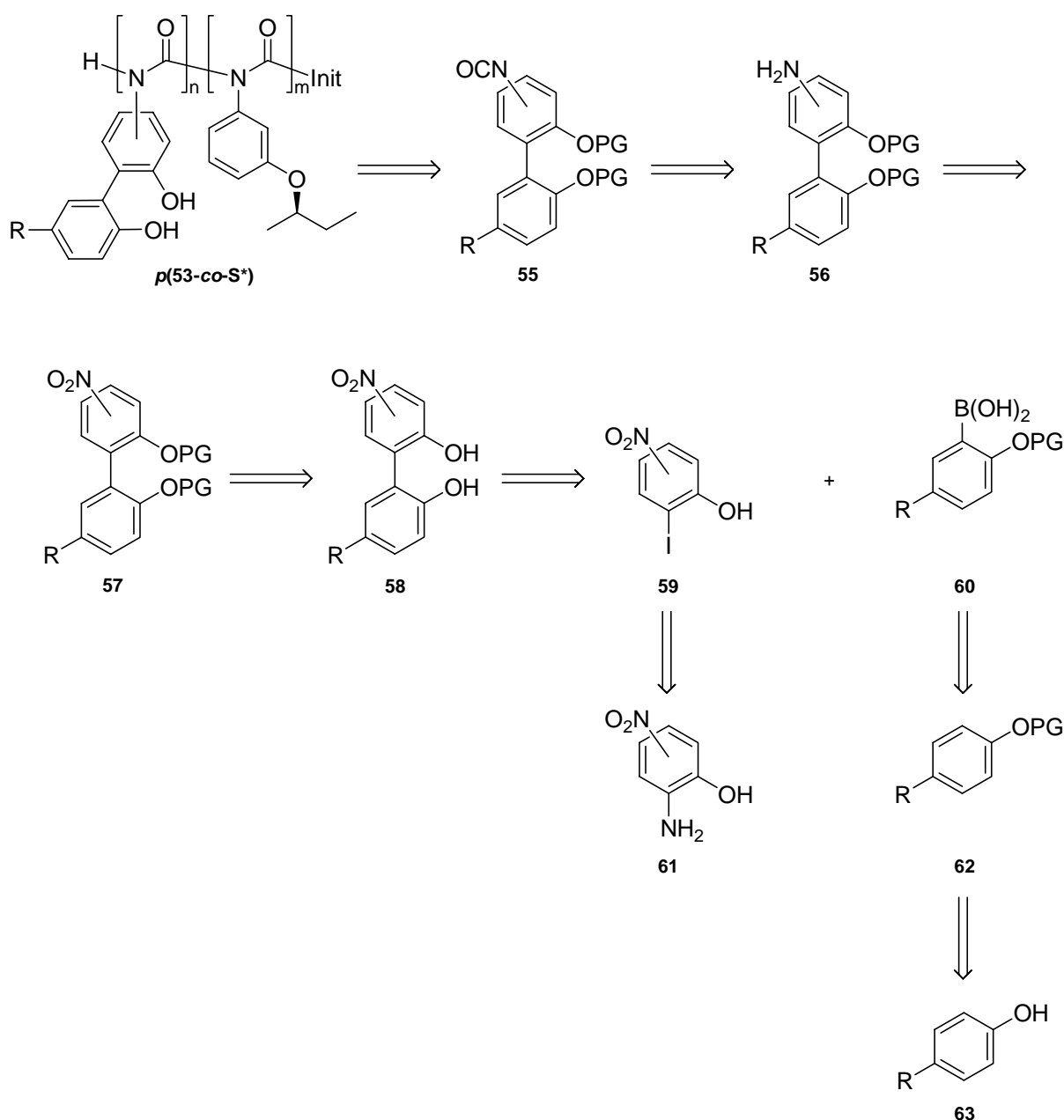
Parallel zu dieser Arbeit wurde das Konzept, Polymere mit labilen stereogenen Achsen als Organokatalysatoren in asymmetrischen Synthesen einzusetzen, auch an anderen polymeren Systemen wie den Polychinoxalinen^[39] oder den Polyacetylenen^[106] untersucht.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in vier Bereiche unterteilen: die Synthese der Monomere, deren Polymerisation und Umsetzungen an den Polymeren, die Analyse der entstandenen Polymere hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften durch CD-Spektroskopie und schließlich die Verwendung der Polymere als Organokatalysatoren.

4.1 Synthese der Monomere

Ein grundlegendes Ziel der Arbeit war die Herstellung von verschiedenen helikal-chiralen, biphenolisch-substituierten Polyisocyanaten *p*(53-co-S*) (vgl. Abbildung 3-2) aus den entsprechenden Isocyanatmonomeren. Diese Isocyanatobiphenole **55** lassen sich retrosynthetisch zu einfachen Vorstufen zerlegen (Schema 4-1). Außerdem war aus vorangegangenen Arbeiten^[107] bereits bekannt, dass das den Monomeren zugrunde liegende Biarylgerüst besser durch eine Kreuz-Kupplung von zwei entsprechend substituierten Aromaten als durch Manipulation eines biphenylischen Systems aufgebaut werden kann.



Schema 4–1: Retrosynthetische Analyse zur Synthese der Polymere **53** und der Isocyanatmonomere **55** mit $R = H, n\text{-C}_3\text{H}_{11}$.

Die Isocyanate **55** lassen sich demnach zunächst auf die geschützten Aminobiphenole **56** zurückführen. Diese wiederum entstehen durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen **57**. Die ungeschützten Nitroverbindungen **58** können durch Suzuki–Kupplung hergestellt werden. Zu den Ausgangsmaterialien zählen somit die Nitro–Aminophenole **61** und die Phenole **63**.

Da bei der Polymerisation von Arylisocyanaten die *ortho*–Position unsubstituiert bleiben muss (vgl. Kapitel 2.1), kamen als Monomere nur 4– und 5–Isocyanatobiphenole infrage. Die unterschiedliche Stellung der Isocyanatgruppe erlaubte eine Variation des Winkels zwischen der zu kontrollierenden *tropos*–Achse

und dem Polymerrückgrat (Abbildung 4-1) und könnte damit Untersuchungen ermöglichen, inwieweit die Position der Seitenkette relativ zum Polymerrückgrat den Chiralitätstransfer in die *tropos*-Biarylachse und zu den katalytisch aktiven Zentren beeinflusst.

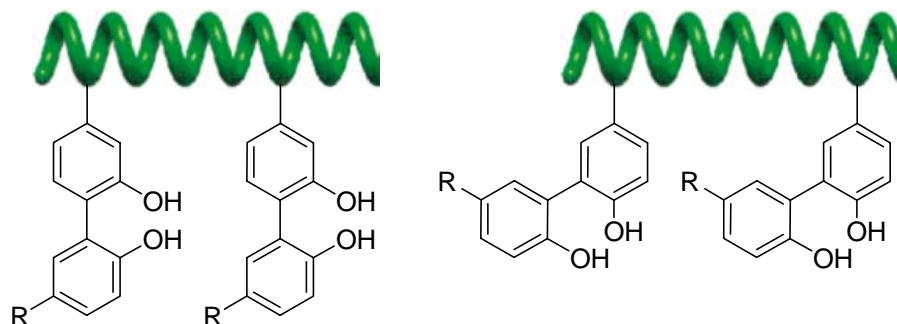


Abbildung 4-1: Anordnung der Seitengruppen in Polymeren aus 4-Isocyanatobiphenol (links) und 5-Isocyanatobiphenol (rechts).

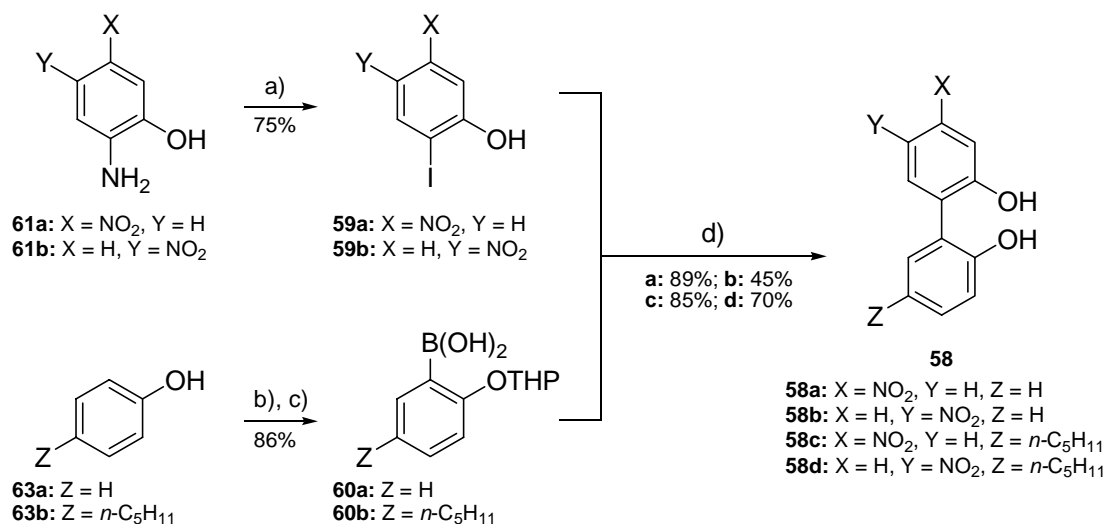
Die Position der späteren Isocyanatgruppe wird letztendlich bestimmt durch die Position der Nitrogruppe in den Nitro-Aminophenolen **61**. Die verschiedenen Nitro-Aminophenole **61** sind käuflich zu erwerben.

Aus früheren Arbeiten^[97] war bekannt, dass auf der Polymerstufe Löslichkeitsprobleme auftreten können, deshalb wurde beabsichtigt, auch eine *n*-Alkylkette in das Biphenol-Gerüst einzubauen. Diese Alkylgruppe sollte über die Boronsäure **60** in das Biarylfragment eingeführt werden. Da es bei Herstellung der Boronsäure durch *ortho*-Lithiierung aber nicht zur Bildung von Regioisomeren kommen durfte, musste die Position der *n*-Alkylkette auf jeden Fall *para*-ständig zur Hydroxygruppe im Edukt **63** sein. Hierzu wurde 4-Pentylphenol eingesetzt, das die Löslichkeit signifikant verbessern sollte und relativ günstig käuflich zu erwerben war. Trotz der zu erwartenden, möglichen Löslichkeitsprobleme sollten auch Polymere ohne Pentylkette untersucht werden, da sie letztendlich auf Phenol basieren, das leicht und günstig verfügbar ist.

Auf die gezeigte Art und Weise (vgl. Schema 4-1) wurden alle Monomere **55** hergestellt. Dabei war die ungeschützte Nitroverbindung **58** der Schlüsselbaustein der gesamten Monomersynthese, da sie aus einfachen aromatischen Vorstufen aufgebaut werden kann und von ihr ausgehend durch Standardsynthesen die Monomere **55** aufgebaut werden können. Ihre Herstellung wird somit zuerst beschrieben.

4.1.1 Suzuki–Kupplungen

Der Schlüsselschritt zur Synthese der unterschiedlichen Isocyanat–Monomere **55** war der Aufbau des Biphenolgerüsts durch eine Suzuki–Kupplung. Dabei wurden in moderaten bis guten Ausbeuten die Nitrobiphenole **58a–d** isoliert (Schema 4–2).



Schema 4–2: Synthese der Nitrobiphenole **58a–d** durch Suzuki–Kupplung. Reagenzien und Bedingungen: a) HCl, NaNO₂, KI;^[108] b) DHP, PPTS, CH₂Cl₂;^[109] c) *n*-BuLi, B(O^{*i*}-Pr)₃, THF;^[109] d) Pd–Schwarz, KF, MeOH.^[110]

Die Komponenten für die Kupplung waren zum einen die literaturbekannten Iod–nitrophenole **59**,^[108] die sich aus den käuflichen Nitro–Aminophenolen **61** durch eine Sandmeyer–Reaktion gewinnen ließen und zum anderen die *ortho*–substituierten Boronsäuren **60**, die auf den Phenolen **63** basieren. Die Herstellung der Boronsäure **60a** war literaturbekannt,^[109] die Boronsäure **60b** wurde auf analoge Weise aus 4-Pentylphenol **63b** erzeugt.

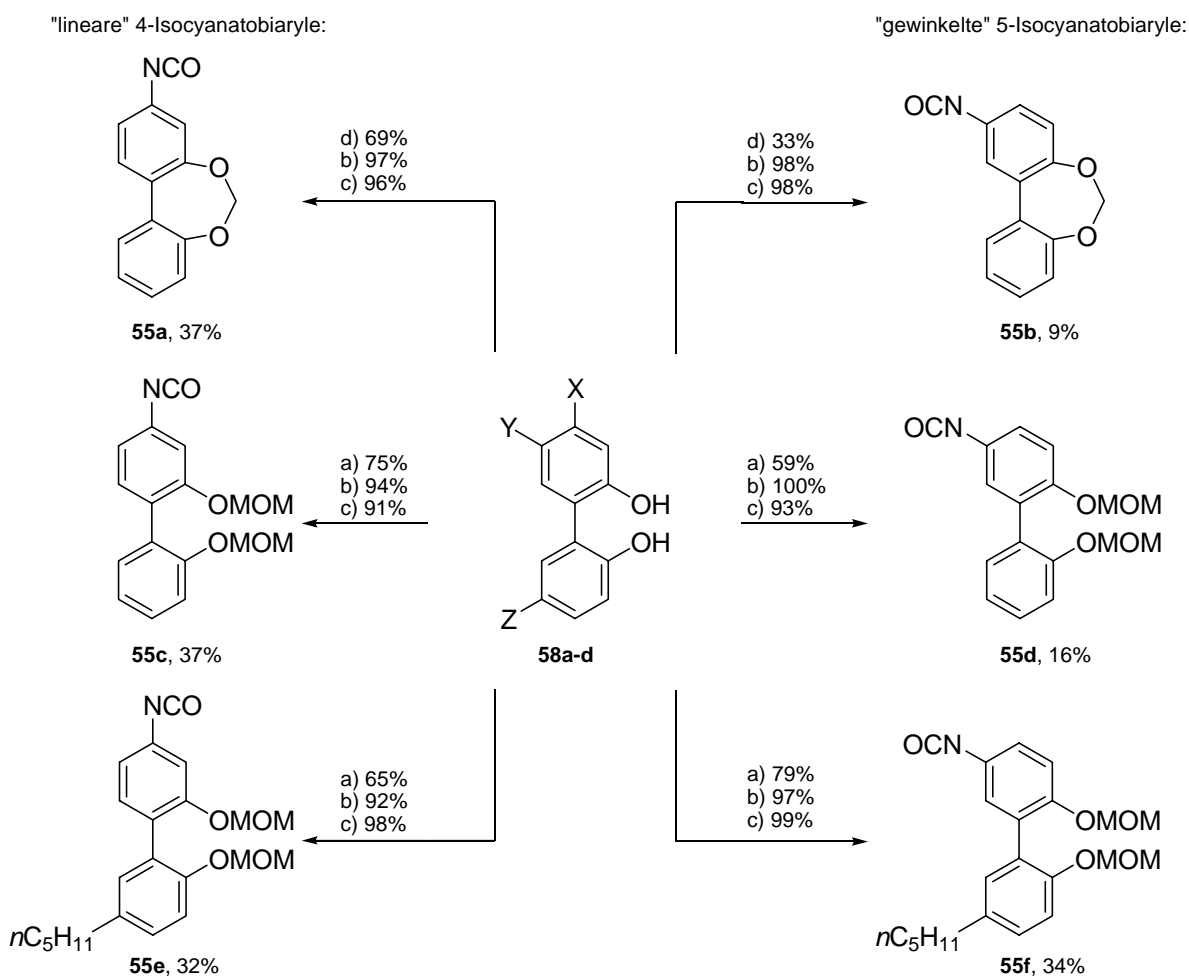
Als Kupplungsprotokoll wurde eine einfache und praktische Variante der ligandenfreien heterogenen Suzuki–Reaktion nach Kabalka *et al.*^[110] gewählt. Dabei wurden die beiden Kupplungskomponenten **59** und **60** in Methanol mit KF als Additiv und Palladium–Schwarz als Katalysator zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion konnte der Pd–Katalysator durch Abdekandieren vom Reaktionsgemisch einfach abgetrennt werden. Die labile THP–Schutzgruppe spaltete sich während der Suzuki–Reaktion quantitativ ab und es wurde somit nur das Nitrobiphenol **58** isoliert. Außer **58b**^[111] waren alle Nitrobiphenole **58** bisher literaturunbekannt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die „gewinkelten“ 5–Nitrobiphenole **58b** und **58d** sich mit einer schlechteren Ausbeute herstellen ließen als die „linearen“

4-Nitrobiphenole **58a** und **58c**. Wahrscheinlich beeinflussten die elektronischen Eigenschaften des 2-Iod-4-nitrophenols **59b** den ersten Schritt in der Suzuki-Kreuzkupplung – die oxidative Addition – nachteilig.

4.1.2 Isocyanat-Synthesen

Die sich anschließenden Synthesen der Isocyanat-Monomere bereiteten keine speziellen Probleme. Insgesamt wurden sechs strukturell neue und literaturunbekannte Verbindungen **55a–55f** hergestellt (Schema 4–3). Auch alle jeweiligen Nitro- und Amino-Vorstufen **56** und **57** (vgl. Schema 4–1) waren bisher nicht in der Literatur beschrieben.



Schema 4–3: Herstellung der verschiedenen Isocyanat-Monomere **55a–f**. Reagenzien und Bedingungen: a) K_2CO_3 , MOMCl, Aceton; b) $H_2/Pd/C$, THF; c) $COCl_2$, $NaHCO_3$ ($H_2O/CHCl_3$); d) NaOH, CH_2Cl_2 , DMSO. Die Ausbeuten unter den Verbindungen stellen die Gesamtausbeuten über alle sieben Stufen dar.

Alle Monomere **55a–f** ließen sich nach derselben Methode aus den Nitrobiphenolen **58** herstellen. Dazu wurden die Nitrobiphenole zunächst an ihren Hydroxy-Funktionen geschützt. Die dabei verwendete Schutzgruppe musste mehrere

Voraussetzungen erfüllen: So sollte die Blockierung die spätere, anionische Polymerisation nicht beeinflussen und sie sollte anschließend am Polymer wieder quantitativ abspaltbar sein. Aus der Arbeit von S. Dörr^[97] war bekannt, dass sich die MOM-Gruppe dazu ideal eignet. Zudem wurden die zwei Monomere **55a** und **55b** als Methylen-verbrückte Diole hergestellt, um die Eignung einer solchen Verbrückung als weitere mögliche Schutzgruppe zu testen, da die Methylendioxy-Gruppe häufig in Naturstoffen vorkommt und gegenüber vielen Reagenzien stabil ist.^[112] Allerdings gelang das Aufziehen dieser Schutzgruppe teilweise mit geringerer Ausbeute als bei der MOM-Gruppe, weshalb insgesamt nur zwei Monomere mit Methylen-Verbrückung hergestellt wurden. Anschließend wurden sämtliche Nitroverbindungen **57** mit Wasserstoff und Palladium auf Kohle zu den entsprechenden Aminobiphenolen **56** reduziert. Diese reagierten dann mit Phosgen zu den Isocyanat-Zielverbindungen **55a-f**. Meist konnten sie aus den Phosgenierungsreaktionen elementaranalysenrein gewonnen werden. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Monomere ließ aus der Homotopie der Protonen in der MOM- bzw. Methylen-Gruppe erkennen, dass die Biaryl-Achsen aller Isocyanate **55a-f** vollständig drehbar waren. Diese biphenolischen Isocyanate wurden im nächsten Schritt als Monomere in anionischen Polymerisationen eingesetzt.

4.2 Polymerisationen und Polymermodifikationen

Berichte über Polymerisationen von hoch-funktionalisierten Isocyanaten waren bisher selten, da die Gestaltungsmöglichkeiten für polymerisierbare Isocyanatmonomere eingeschränkt sind und der Polymerisationsprozess schwierig ist (vgl. Kapitel 2.1). Nennenswerte Ausnahmen bilden die Arbeiten zur Polymerisation von chiralen Azochromophoren,^[113, 114] Alkoxy-carbonylphenyl-Isocyanaten^[52, 76] oder Styrol-substituierten Bicyclooctanon-Isocyanaten.^[115]

Für die anionische Polymerisation der biphenolischen Isocyanate **55a-f** wurde Lithiumpiperidid (Li-Pip) **26** als Initiator in THF bei -95°C Reaktionstemperatur verwendet. Diese von Okamoto^[66] erstmalig erwähnten Bedingungen hatten sich in bisherigen Arbeiten^[97] bereits gut bewährt. Es wurde üblicherweise zwischen 1.5 und 3 Stunden polymerisiert, da Polymerisationsreaktionen an Arylisocyanaten relativ schnell ablaufen.^[66, 77] Zur Aufarbeitung wurden die Polymerisationen mit methanolischer HCl abgebrochen und das entstandene Polymer aus Methanol ausgefällt. Ein erneutes Lösen in THF und Umfällen aus Methanol sollte niedermolekulare Nebenprodukte wie Methylcarbamate und Trimere so gut wie möglich von der Polymerfraktion abtrennen. Ähnlich wie bei Okamoto^[71] wurde stets ein Monomer/Initiator-Verhältnis von 50:1 gewählt, da in dieser Größenordnung die Polymerketten noch keine Helixumkehrpunkte enthalten sollten und die helikale Struktur möglichst starr sein sollte. Außerdem wurde darauf geachtet, dass die entstehenden Polymere Molmassen in der gleichen Größenordnung aufweisen. Die Analytik aller erhaltenen Polymere erfolgte durch GPC gegen Polystyrolstandards. Dabei muss beachtet werden, dass bei GPC-Untersuchungen eigentlich das hydrodynamische Volumen eines Polymers ermittelt wird, welches stark von der Polymerkonformation abhängig ist. Da die verwendeten Polystyrolstandards eine Knäuelstruktur einnehmen, während die Polyisocyanate wahrscheinlich als Stäbchen vorlagen, kann man davon ausgehen, dass die in der GPC gemessenen Molmassen größer sind als die tatsächlich vorliegenden Molekulargewichte.^[116]

Um erfolgreich helikal-chirale Copolymere herstellen zu können, wurde ein den Monomeren strukturell ähnliches, chirales Isocyanat als „Sergeant“ benötigt. Hierbei griff man auf 3-[(R)-1-sec-Butoxy]-phenylisocyanat **S*** zurück (Abbildung 4-2), von

dem bekannt war, dass es einhändig–helikale Homopolymere bildet^[77] und in früheren Arbeiten bewies, dass es sich als chiraler Sergeant in Copolymeren eignet.^[97]

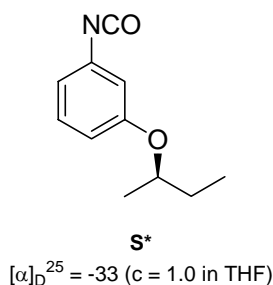
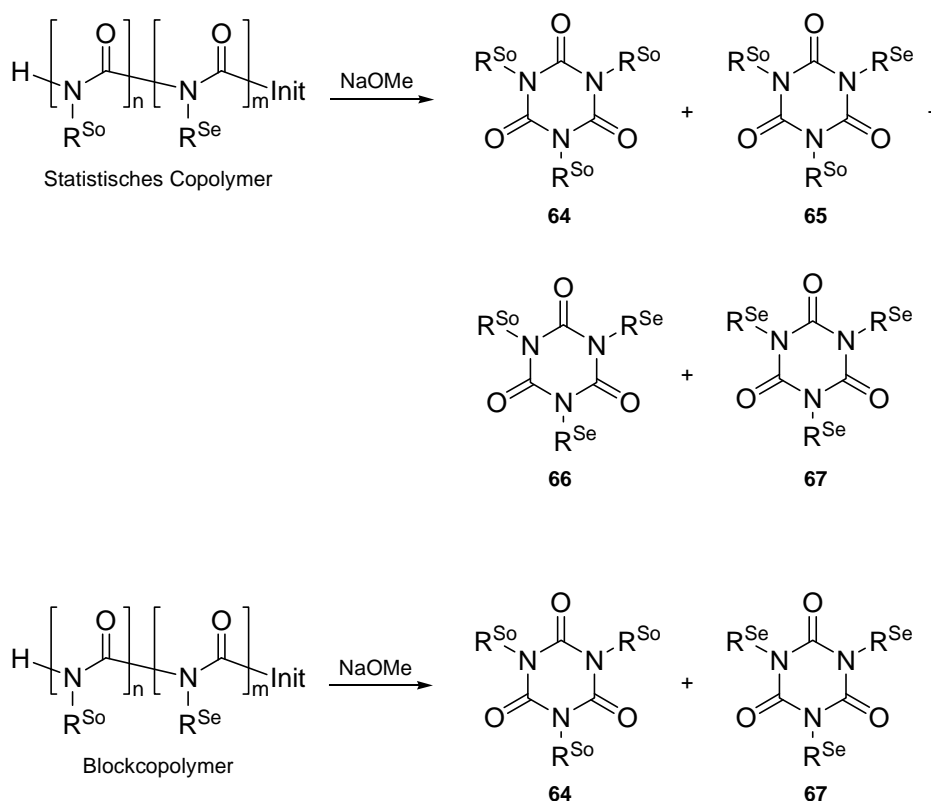


Abbildung 4-2: Chirales 3-substituiertes Phenylisocyanat **S***,^[77] das in dieser Arbeit durchgängig als Sergeant eingesetzt wird.

Das Ziel der Copolymerisationen waren immer statistische Polymere, da nur für diese die Ausführungen zur Stereochemie aus Kapitel 2.3.2 gelten. Deshalb wurde zur Überprüfung nach jeder Copolymerisation das Monomer–Einbauverhältnis mit Hilfe der NMR–Spektroskopie bestimmt. Dabei entsprach das beobachtete Einbauverhältnis sehr häufig dem eingesetzten, womit bereits die Vermutung nahe lag, dass die Monomerzusammensetzung im Copolymer zufällig ist. Theoretisch allerdings konnte es sich um ein statistisches Copolymer, ein Blockpolymer oder eine Mischung aus den zwei Homopolymeren (Polymer–Blend) handeln. Das Vorliegen eines Polymer–Blends konnte durch Bestimmung des Drehwerts ausgeschlossen werden. Um aber zu klären, ob das gewünschte statistische Copolymer oder ein Blockpolymer vorlag, wurde in Anlehnung an die Literatur^[78] jeweils ein kleiner Teil des betreffenden Copolymers mit Natriummethanolat zu Trimeren abgebaut (Schema 4–4).



Schema 4–4: Abbauxperimente von Copolymeren zu Trimeren ($\text{R}^{\text{So/Se}}$ = Seitengruppe Soldier/Sergeant).

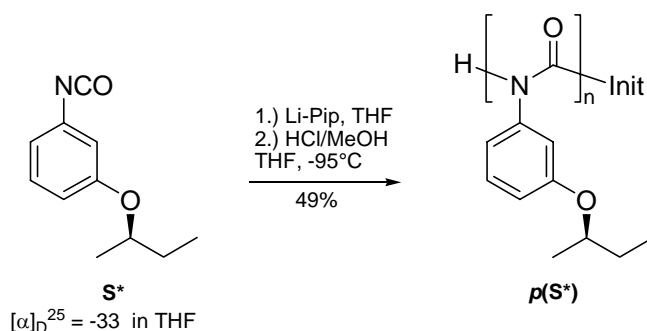
Die Trimere spiegeln die Verteilung der Monomere entlang der Polymerkette exakt wider. Wenn ein statistisches Copolymer vorliegt, erwartet man bei Abbauxperimenten die Trimere **64–67**. Liegt hingegen ein Blockcopolymer vor, erwartet man nur zwei Arten von Trimeren: **64** und **67**. Aus dem bekannten Sergeant/Soldier-Einbauverhältnis kann zudem eine Vorhersage zur relativen Häufigkeit der entstehenden Trimere gemacht werden. Die Verteilung der einzelnen Trimere lässt sich dann durch eine Analyse ihrer Carbonyl-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum quantitativ überprüfen.^[78]

Diese Methode ergab jedoch im Fall der vorliegenden Polymere keinen Aufschluss. Die Carbonyl-Signale der unterschiedlich substituierten Trimere konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht analysiert werden, da diese Peaks aufgrund der chemisch annähernd äquivalenten Umgebung überlappten und somit keine separate Zuordnung der Signale zu den einzelnen Trimeren möglich war. Daher wurden die Trimerengemische einer ESI-massenspektrometrischen Analyse unterzogen, um zumindest eine Aussage über das Vorliegen der verschiedenen Trimere machen zu können. Bei den Abbauxperimenten wurden stets alle vier Trimere gefunden, so dass man annehmen kann, dass die Copolymere zu weiten Teilen statistisch aufgebaut sind.

Bevor die Monomere **55a–55f** zur Herstellung von Copolymeren zum Einsatz kamen, wurde zunächst das zwar literaturbekannte, aber nur knapp beschriebene Homopolymer des Sergeants $p(S^*)$ ^[77] hergestellt.

4.2.1 Synthese des Sergeant–Homopolymers $p(S^*)$

Das chirale Isocyanat S^* wurde entsprechend den Literaturangaben^[77] mit Li–Piperidid als Initiator polymerisiert (Schema 4–5). Anschließend wurden die optischen Eigenschaften des Homopolymers ermittelt, da diese als Vergleichsdaten für die neuen Copolymere herangezogen werden sollten.



Schema 4–5: Polymerisation des Sergeant–Monomers S^* mit Li–Piperidid als Initiator.^[77]

Das Polymer $p(S^*)$ ^b wurde in einer Ausbeute von 49% erhalten. Die GPC–Analyse ergab eine mittlere Molmasse von $M_p = 19900 \text{ g/mol}$ und eine Molekulargewichtsverteilung von $PDI = 1.16$. Der Betrag des spezifischen Drehwerts des Homopolymers ($[\alpha]_D^{20} = -837.2 \text{ in THF}$ bzw. $[\alpha]_D^{20} = -866.8 \text{ in DCM}$; Literaturwert:^[77] $[\alpha]_D^{25} = -648 \text{ in THF}$) unterschied sich kaum in verschiedenen Lösungsmitteln und war wie erwartet wesentlich größer als der Drehwert des Monomers S^* ($[\alpha]_D^{25} = -33 \text{ in THF}$).^[77] Die CD–Spektren entsprachen denjenigen der Literatur (Abbildung 4-3).

^b Auf der letzten Seite dieser Arbeit befindet sich eine ausfaltbare Übersicht über alle hergestellten Polymere und ihre Bezeichnungen.

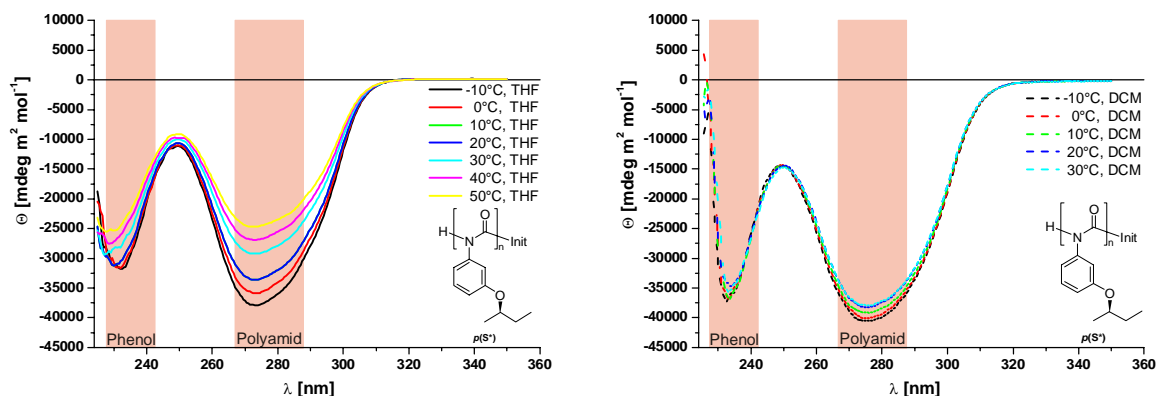
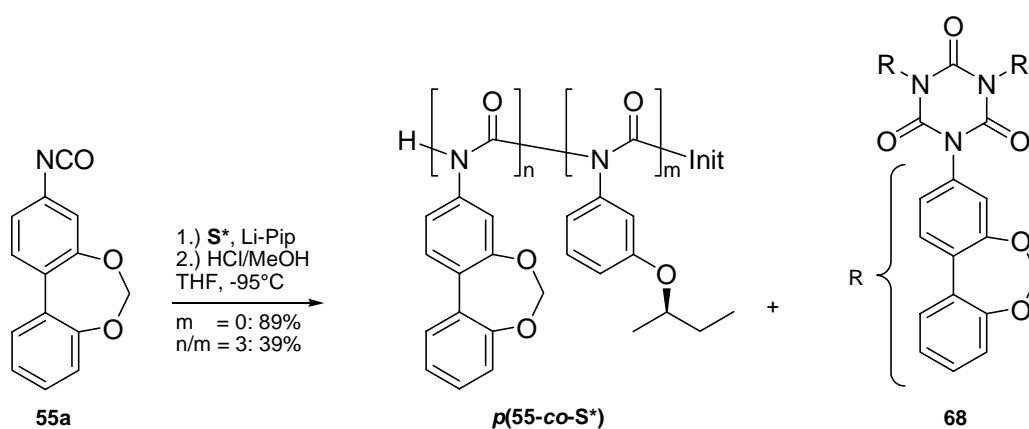


Abbildung 4-3: CD-Spektren des Sergeant-Homopolymers $p(S^*)$ bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).

Der prinzipielle Verlauf der Spektren in THF oder in DCM war weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel. Der Peak bei rund 275 nm wurde dem Polyamid-Rückgrat zugeordnet, die Bande bei 230 bis 235 nm der phenolischen Seitengruppe. Je niedriger die Messtemperatur war, desto größer war die molare Elliptizität sowohl in THF als auch in DCM. Die Temperaturabhängigkeit der Cotton-Effekte war jedoch in THF stärker ausgeprägt als in DCM. Es wurde erwartet, dass die CD-Spektren der neuen Copolymere **53** in Lage, Form und Intensität diesen Spektren ähneln.

4.2.2 Synthese des Copolymers $p(55a-co-S^*)$

Die ersten Versuche zur Herstellung der neuen Biaryl-substituierten Polymere wurden nach dem zuvor beschriebenen Standardprotokoll mit dem Monomer **55a** unternommen. Dieses Isocyanat wurde sowohl homo- als auch mit dem Sergeant S^* copolymerisiert (Schema 4-6).



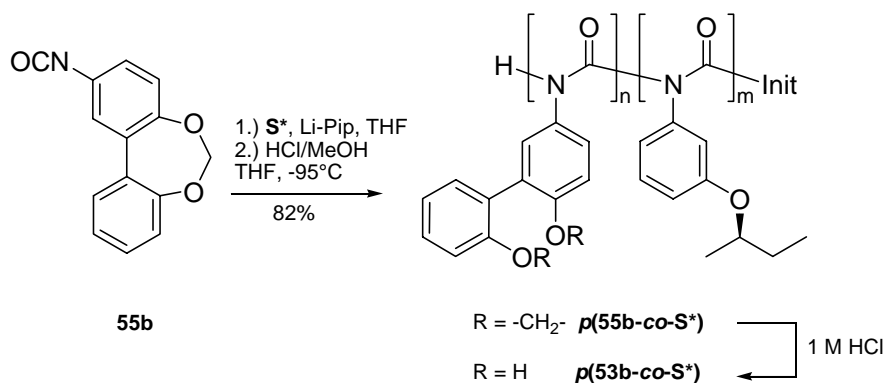
Schema 4-6: Homopolymerisation von Monomer **55a** ($m = 0$) und Copolymerisation von Monomer **55a** und Sergeant S^* .

Das Homopolymer **p(55a)** entstand in einer Ausbeute von 89% mit einem Molgewicht von $M_p = 18400$ g/mol und einer Molgewichtsverteilung von $PDI = 1.68$. Das Copolymer **p(55a₇₅-co-S*₂₅)** wurde in 39% Ausbeute mit einer niedrigeren mittleren Molmasse von $M_p = 4300$ g/mol und einem PDI von 1.28 erhalten.

Bei beiden Reaktionen entstanden neben den Polymeren auch erhebliche Mengen an Trimer **68**, das sowohl im ¹H-NMR-Spektrum als auch im GPC-Chromatogramm nachgewiesen werden konnte. Zudem fiel dieses Trimer jedes Mal zusammen mit den Polymeren aus Methanol aus. Sämtliche Versuche, das Trimer vom Copolymer durch Extraktion mit Methanol abzutrennen, blieben erfolglos. Der Drehwert dieser Mischung aus Copolymer **p(55a-co-S*)** und Trimer **68** in unbekanntem Verhältnis betrug $[\alpha]_D^{20} = -4.2$ in THF. Auf Grund der Tatsache, dass sich die Polymere nie frei vom Trimer isolieren ließen, wurden an diesem Polymer keine weiteren Untersuchungen vorgenommen.

4.2.3 Synthese des Copolymers **p(55b-co-S*)**

Im folgenden Versuch wurde das gewinkelte, trizyclische Monomer **55b** mit dem Sergeant **S*** copolymerisiert (Schema 4–7).



Schema 4–7: Copolymerisation von Monomer **55b** und Sergeant **S*** sowie Abspaltung der Methylen-Schutzgruppe.

Das Copolymer **p(55b₈₀-co-S*₂₀)** entstand mit einer Ausbeute von 82%. Im Gegensatz zur Herstellung des Polymers **p(55a-co-S*)** bildete sich diesmal kein Trimer. Die GPC-Analyse ergab eine mittlere molare Masse von $M_p = 14600$ g/mol und eine Molgewichtsverteilung von $PDI = 1.57$ für das Copolymer. Dessen Drehwert in THF war mit $[\alpha]_D^{20} = +46.1$ aus zwei Gründen ein überraschendes Ergebnis. Zum einen war der Wert deutlich niedriger als erwartet und zum anderen war er von unvermutetem Vorzeichen, da das Sergeant-Homopolymer hohe, negative Drehwerte

aufzeigte. In DCM betrug der Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +0.2$ und war damit nahezu null. Deshalb musste man davon ausgehen, dass das helikale Rückgrat des Copolymers $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ in DCM racemisiert. Diese Vermutung wurde durch die Aufnahme von CD-Spektren bestätigt (Abbildung 4-4).

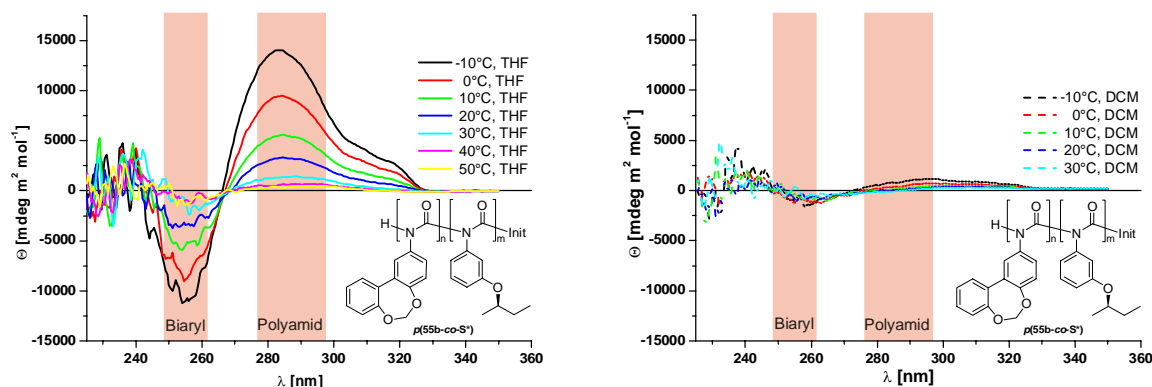


Abbildung 4-4: CD-Spektren des Copolymers $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).

Während sich in THF besonders bei tiefer Temperatur zwei deutlich erkennbare Banden ausbildeten, war in DCM bei allen Temperaturen wenig Signalintensität im CD-Spektrum vorhanden. Die beiden Cotton-Effekte, die im CD-Spektrum des Copolymers $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ in THF erkennbar sind, werden verursacht durch die beiden Chromophore der Haupt- und Seitenkette. Die Bande bei rund 283 bis 285 nm wird dem Polymerrückgrat zugeordnet, da sie annähernd bei der gleichen Wellenlänge erscheint wie der entsprechende Peak im CD-Spektrum des Sergeant-Homopolymers (vgl. Abbildung 4-3). Die zweite Bande bei rund 250–260 nm sowie die Schulter bei 310–320 nm wird übereinstimmend mit literaturbekannten Daten von niedermolekularen Verbindungen^[117] der *tropos*-Biaryl-Seitengruppe zugeschrieben. Da das Copolymer in THF bei Raumtemperatur fast keine CD-Bande im Bereich der Hauptketten-Absorption zeigte, bei niedrigen Temperaturen aber ein intensiver Cotton-Effekt für das Amidrückgrat beobachtet wurde, bedeutet dies, dass das Polymer in THF bei tiefer Temperatur eine überwiegend einhändige Konformation besitzt, während es bei Raumtemperatur in einer nahezu beliebigen helikalen Konformation vorliegt, die aus ungefähr gleichen Anteilen an rechts- und linksgängigen Abschnitten in der Polymerkette besteht. In DCM konnte bei allen gemessenen Temperaturen trotz des Sergeant-Gehalts von 20% keine

Vorzugskonformation im helikalen Rückgrat des Copolymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ induziert werden.

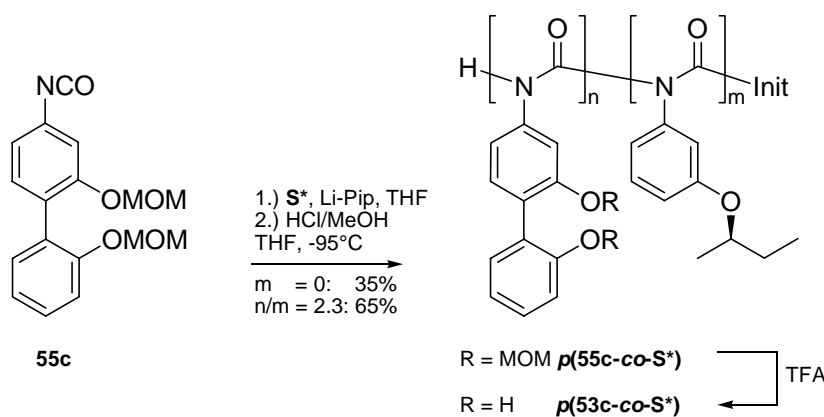
Damit verdeutlichte die CD-Spektroskopie auch, dass die molare Elliptizität des Copolymers $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ in DCM nur schwach von der Temperatur abhängt, während in THF die Temperaturabhängigkeit sehr stark ausgeprägt ist.

Anschließend erfolgte die Entschützung von Copolymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[118] durch Zugabe von verdünnter HCl zu einer Lösung des Polymer in THF (Schema 4–7). Dabei wurde ein farbloser Feststoff isoliert, der sich in keinem gängigen organischen Lösungsmittel löste. Damit waren auch die Analyse- und Charakterisierungsmöglichkeiten für dieses Polydiol stark eingeschränkt. Einzig IR-Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die isolierte Substanz das entschützte Polymer $p(53b_{80}-co-S^*_{20})$ ist. Da ein unlösliches Polymer nicht als homogener Katalysator eingesetzt werden kann, wurden auch an diesem Polymer weitere Untersuchungen eingestellt.

Diese ersten Ergebnisse führen zu dem Fazit, dass die Methylen-Verbrückung wohl keine geeignete Schutzgruppe für die vorliegenden Polymere ist. Neben den schlechten Ausbeuten bei der Monomersynthese (vgl. Schema 4–3) und den Polymerisationsproblemen waren die erreichten Drehwerte entweder unerwartet niedrig und von unvorhergesehenen Vorzeichen oder die entstandenen Polymere lagen sogar vollständig racemisiert vor. Auf Grund dessen wurden weitere Untersuchungen an Methylen-geschützten Monomeren oder Polymeren eingestellt und man konzentrierte sich in einem nächsten Schritt auf die MOM-geschützten Monomere.

4.2.4 Synthese des Copolymers $p(55c-co-S^*)$

Der folgende Untersuchungsgegenstand war die Polymerisation des MOM-geschützten Monomers **55c**. Es wurden ein Homopolymer und ein Copolymer $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ mit einem Sergeant-Gehalt von 30% hergestellt (Schema 4–8).



Schema 4-8: Homopolymerisation von Monomer **55c** ($m = 0$) und Copolymerisation von Monomer **55c** und Sergeant S^* sowie Abspaltung der MOM-Schutzgruppe.

Das Homopolymer $p(55c)$ entstand in einer Ausbeute von 35% mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_p = 22900$ g/mol und einen Polydispersitätsindex von $\text{PDI} = 2.00$. Das Copolymer $p(55c_{70}\text{-co-}S^*_{30})$ wurde mit 65% Ausbeute isoliert. Es besaß eine Molmasse von $M_p = 36600$ g/mol und einen PDI von 1.60. Der Drehwert in THF betrug $[\alpha]_D^{20} = -44.8$ und war damit klein und von entgegengesetzten Vorzeichen im Vergleich zu Polymer $p(55b_{80}\text{-co-}S^*_{20})$, obwohl derselbe Sergeant S^* verwendet wurde. In Abbildung 4-5 ist der Drehwert des Copolymers $p(55c_{70}\text{-co-}S^*_{30})$ in THF in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

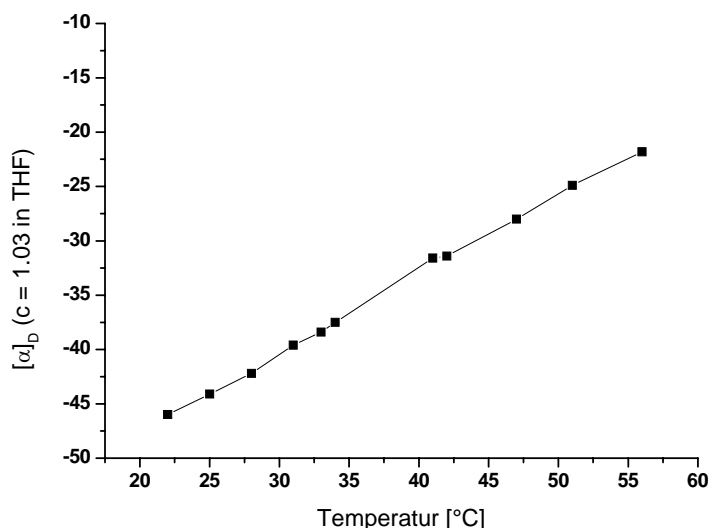


Abbildung 4-5: Drehwert von Copolymer $p(55c_{70}\text{-co-}S^*_{30})$ in THF in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es zeigte sich, dass der Betrag des Drehwerts mit steigender Temperatur nahezu linear abnimmt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur stellte sich der zuvor bei dieser

Temperatur gemessene Drehwert wieder ein. Die Drehwertänderung war somit vollständig reversibel.

Demgegenüber war der Drehwert in DCM wesentlich größer und betrug $[\alpha]_D^{20} = -225.8$. Das unterschiedliche Größenverhältnis der Drehwerte in den beiden Lösungsmitteln spiegelte sich auch in den Intensitäten der CD-Signale wider (Abbildung 4-6).

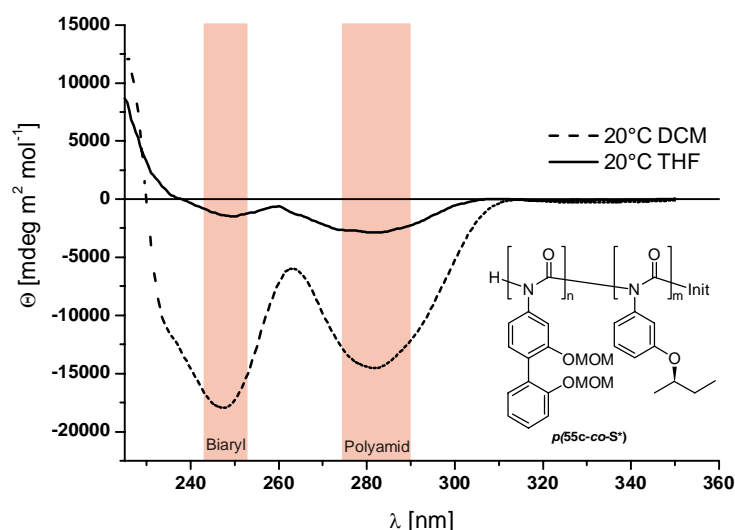


Abbildung 4-6: CD-Spektren von $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ in THF und DCM bei 20°C.

Die molare Elliptizität des Polymers $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ war in THF wesentlich geringer als in DCM. Sowohl in DCM als auch in THF wurde ein Cotton-Effekt bei rund 282 nm beobachtet. Dieser wurde dem Polyamidrückgrat zugeschrieben. Der zweite Peak bei 247 nm wurde übereinstimmend mit literaturbekannten Daten von niedermolekularen Verbindungen der biphenolischen Seitengruppe zugeordnet.^[119]

Die Entschützung des Copolymers $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[97] mit Trifluoressigsäure (TFA) durchgeführt (Schema 4-8). Dieser Schritt lieferte erneut ein unlösliches Polymer $p(53c-co-S^*)$. Aufgrund der Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln konnten mit diesem Polymer keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

4.2.5 Synthese der Copolymere $p(55d-co-S^*)$

Nachfolgend wurde das gewinkelte, MOM-geschützte Monomer **55d** polymerisiert. Es wurden sowohl das Homopolymer als auch Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen hergestellt (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Homopolymerisation von Monomer **55d** ($m = 0$) und Copolymerisation von **55d** und Sergeant S^* sowie Analysedaten der Polymere $p(55d)$ und $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen.

55d $\xrightarrow[46-67\%]{\begin{smallmatrix} 1.) S^*, Li-Pip, THF \\ 2.) HCl/MeOH \\ THF, -95^\circ C \end{smallmatrix}}$ $p(55d-co-S^*)$

#	X(55d)	X(S^*)	Ausbeute [%]	M_p [g/mol]	PDI	$[\alpha]_D^{20}$ (THF)	$[\alpha]_D^{20}$ (DCM)
1	100	0	67	24700	1.69	0	0
2	79	21	46	14400	1.51	+285.2	+186.0
3	69	31	65	19000	1.75	+289.6	+137.1
4	63	37	59	14500	1.47	+293.1	+75.8
5	0	100	49	19900	1.16	-837.2	-866.8

Die drei Copolymere $p(55d-co-S^*)$ zeigten vergleichbare Molekulargewichte M_p und Molekulargewichtsverteilungen (PDI). Damit konnten sie untereinander hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften verglichen werden, obwohl diese gerade bei kurzen Polymeren auch stark vom jeweiligen Polymerisationsgrad abhängen. Überraschenderweise stellte sich heraus, dass die Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen nicht das bekannte chiroptische Verhalten von Polyisocyanat-Copolymeren aufweisen. Wird der Drehwert eines typischen „Sergeant & Soldier“-Copolymers gegen seine Zusammensetzung aufgetragen, so ist normalerweise eine schnelle Annäherung an den maximalen Drehwert bereits bei kleinen Sergeant-Anteilen zu beobachten (vgl. Abbildung 2-9, Kapitel 2.3.2.1). Bei den Copolymeren $p(55d-co-S^*)$ war der Drehwert zwar auch nicht-linear abhängig von der Menge an enthaltenem Sergeant, sein Verlauf war jedoch völlig untypisch für ein „Sergeant & Soldier“-Copolymer (Abbildung 4-7).

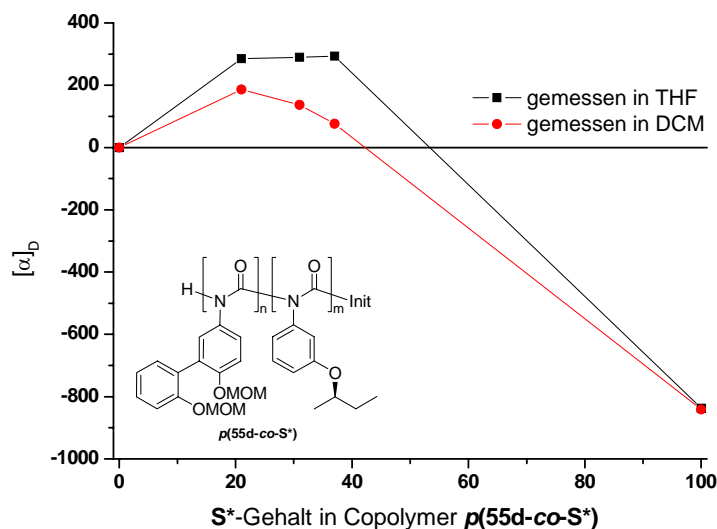


Abbildung 4-7: Drehwerte der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM.

Die gemessenen Drehwerte der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit Sergeant-Gehalten von 21% bis 37% hatten sowohl in THF als auch in DCM ein positives Vorzeichen, wohingegen das Homopolymer des Sergeants $p(S^*)$ einen negativen Drehwert aufweist. In DCM nahmen die Drehwerte mit zunehmendem Sergeant-Anteil ab, während sie in THF im beobachteten Bereich noch leicht anstiegen.

Es lag somit weder ein positiver nicht-linearer Effekt bezüglich der Menge an enthaltenem Sergeant vor, noch war der Verlauf des Drehwertes linear vom Sergeant-Gehalt abhängig. Stattdessen deutet der Kurvenverlauf darauf hin, dass überproportional viel Sergeant benötigt wird, um annähernd den gleichen maximalen Drehwert zu erreichen wie das Sergeant-Homopolymer. Es lag also ein negativer nicht-linearer Effekt vor.

Die CD-Spektren der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ in THF und in DCM sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

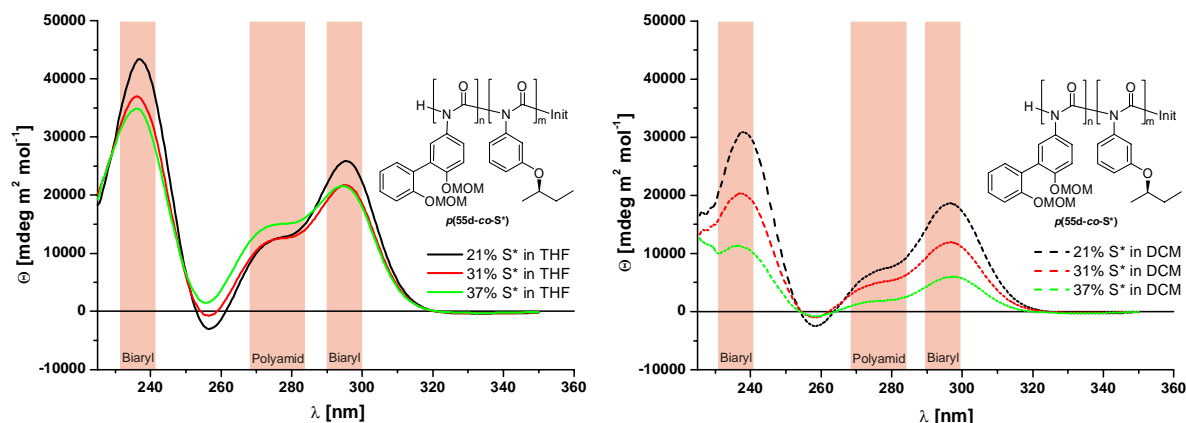


Abbildung 4-8: CD-Spektren der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und in DCM (rechts).

Auf Grund des geänderten Chromophors wich der Verlauf der CD-Spektren der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ von dem des Copolymers $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ ab. Das Polyamidrückgrat erschien zwar wieder bei 275 bis 280 nm, diesmal aber als Schulter eines stärkeren Cotton-Effekts bei 295–300 nm, der dem gewinkelten Biphenylfragment ebenso zugeordnet werden kann wie der größte Peak bei 235–240 nm.^[120] Ähnliche CD-Verläufe wurden für andere *para*-substituierte phenylische Polyisocyanate bereits beobachtet.^[77] Auffällig ist, dass alle CD-Spektren der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ im positiven Bereich verlaufen.

In Abbildung 4-9 ist die Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität des Polymerrückgrats der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

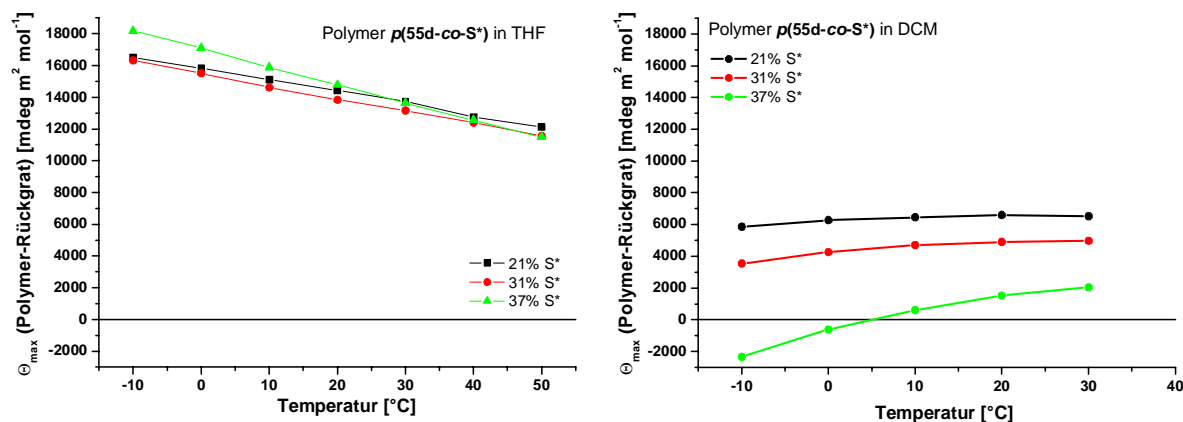


Abbildung 4-9: Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität des Polymerrückgrats in den Copolymeren $p(55d-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).

In THF steigt die molare Elliptizität bei niedrigeren Temperaturen erheblich in positive Richtung an, während sie aber weitgehend unabhängig von der Copolymer-Zusammensetzung ist. Andererseits nimmt in DCM die molare Elliptizität mit fallender Temperatur schwach ab. Der Verlauf für das Copolymer $p(55d_{63}-co-S^*_{37})$ deutet darauf hin, dass eine thermisch induzierte Konformationsänderung des Rückgrats stattfindet. Dies ist prinzipiell keine ungewöhnliche Eigenschaft für ein solches Copolymer und wurde bereits an mehreren anderen Polyisocyanaten beobachtet.^[76, 84, 85, 91] Die Existenz einer spezifischen Helixübergangs-Temperatur ist ein verbreitetes Merkmal und hängt von der Seitengruppe des Polymersystems und den Lösungsbedingungen ab.

Beim Entschützen der Copolymere $p(55d-co-S^*)$ mit TFA entstand wiederum ein unlösliches Produkt $p(53d-co-S^*)$.

Als bisheriges Ergebnis konnte somit festgestellt werden, dass die alkyl-unsubstituierten, biphenolischen Seitengruppen nach Entfernen der Schutzgruppen zu unlöslichen und damit unbrauchbaren Polymeren führten. Von den bis dahin untersuchten Polymeren lieferten die auf dem gewinkelten Monomer **55d** basierenden Copolymere die höchsten Drehwerte.

4.2.6 Synthese der Copolymere $p(55e-co-S^*)$

Darauf aufbauend wurde das lineare Monomer mit Pentylkette **55e** in Polymerisationsreaktionen eingesetzt. Neben dem Homopolymer wurden auch verschiedene Copolymere hergestellt. Die Resultate sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Homopolymerisation von Monomer **55e** ($m = 0$) und Copolymerisation von **55e** und Sergeant **S*** sowie Analysedaten der Polymere $p(55e)$ und $p(55e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen.

#	X(55e)	X(S*)	Ausbeute [%]	M_p [g/mol]	PDI	$[\alpha]_D^{20}$ (THF)	$[\alpha]_D^{20}$ (DCM)
1	100	0	71	28400	1.65	0	0
2	78	22	35	30300	1.58	+64.9	-80.5
3	75	25	77	22200	1.60	+53.8	-125.5
4	71	29	65	24400	1.46	+46.1	-129.2
5	69	31	79	20500	1.57	+36.8	-171.0
6	61	39	67	15600	1.43	+3.2	-127.1
7	54	46	44	43100	1.59	-24.4	-276.4
8	49	51	75	20200	1.51	-70.4	-358.3
9	38	62	66	29700	1.47	-170.2	-448.6
10	36	64	75	23800	1.53	-191.0	-444.5
11	30	70	67	19600	1.44	-249.7	-511.9
12	19	81	77	60300	1.78	-456.0	-621.7
13	0	100	49	19900	1.16	-837.2	-866.8

Es zeigte sich ein ähnlich ungewöhnliches Verhalten wie bei den Copolymeren mit der gewinkelten Seitenkette $p(55d-co-S^*)$ (vgl. Abbildung 4-7), d.h. die gemessenen Drehwerte der Copolymere waren wiederum sehr stark abhängig von der Menge an einpolymerisiertem Sergeant und es lag ein negativer nicht-linearer Effekt vor. In THF kam es erneut zu einer Änderung des Helixdrehsinns, wenn das Copolymer weniger als 46% Sergeant enthielt. Diese Helixinversion wurde besonders im Nulldurchgang der Drehwertkurve deutlich (Abbildung 4-10).

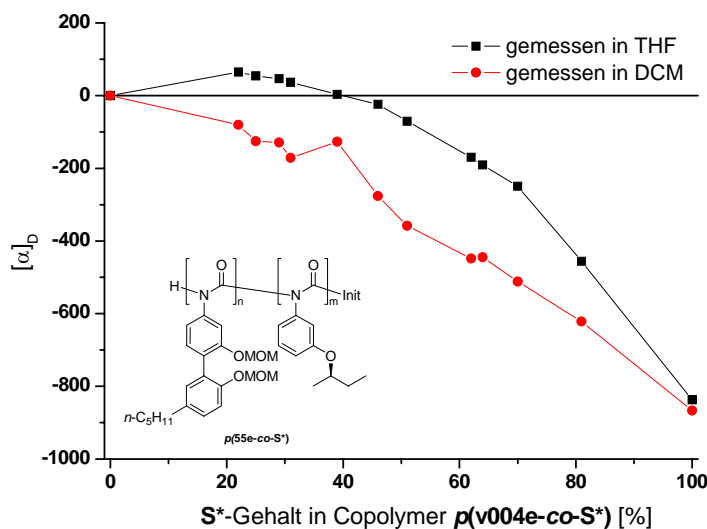


Abbildung 4-10: Drehwerte der Copolymere $p(55e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM.

In DCM trat dieses Phänomen zwar nicht auf, aber auch in diesem Lösungsmittel konnte der Sergeant die Präferenz für seinen bevorzugten Helixdrehsinn im Polymerrückgrat nicht effektiv durchsetzen. Insgesamt sind jeweils große Mengen des chiralen Induktors nötig, um einen deutlichen Überschuss einer bestimmten Händigkeit in der Hauptkette zu induzieren.

Die CD-Spektren der Copolymere $p(55e-co-S^*)$ zeigten starke Cotton-Effekte zwischen 275 und 285 nm, die wiederum dem Polyamidrückgrat zugeordnet werden, sowie schwächere Cotton-Effekte bei 235 bis 248 nm, die charakteristisch für die Biphenol-Chromophore der Seitengruppen sind. In Übereinstimmung mit den Drehwert-Beobachtungen war auch die molare Elliptizität stark abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Aus den CD-Spektren war erkennbar, dass sich in THF der Helixdrehsinn änderte, wenn der Sergeant-Gehalt niedriger als 46% war (Abbildung 4-11).

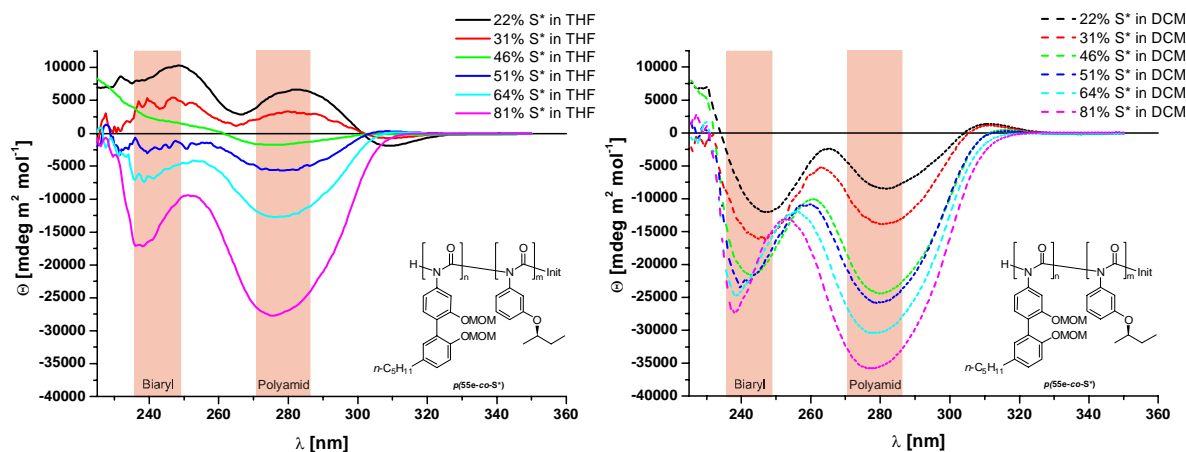


Abbildung 4-11: CD-Spektren der Copolymere $p(55e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).

Wichtig ist, dass die Biaryl-Achsen des Polymers $p(55e-co-S^*)$ frei drehbar waren. Dies ging aus der Homotopie der Protonen der MOM-Gruppe im Monomer hervor und konnte ebenfalls durch CD-Spektroskopie bewiesen werden. Wenn unterschiedliche Biarylachsen-Konformationen vorlägen, könnte ein "Annealing"-Effekt eintreten, sobald die Probe erwärmt wird. Dann könnten alle Achsen rasch interkonvertieren und sich beim Wiederabkühlen unter dem Einfluß des Polymerrückgrats in eine einheitliche Konformation falten. Die beobachtbaren chiroptischen Eigenschaften wären somit nach der Heizphase andere als zuvor. Tatsächlich wurde aber nichts dergleichen gefunden: Alle aufgenommenen CD-Spektren waren vollständig reversibel. Dies bedeutet, dass auch die Biaryl-Achsen im Polymer voll drehbar waren.

Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit des CD-Signals für das Polymerrückgrat von $p(55e-co-S^*)$ bildete das erwartete Verhalten ab: Bei niedrigen Temperaturen verstärkte sich die optische Aktivität. Die Beziehung zwischen Temperatur und maximaler molarer Elliptizität des Polymerrückgrats hing aber erneut auch vom Lösungsmittel und dem Anteil des enthaltenen Sergeants ab (Abbildung 4-12).

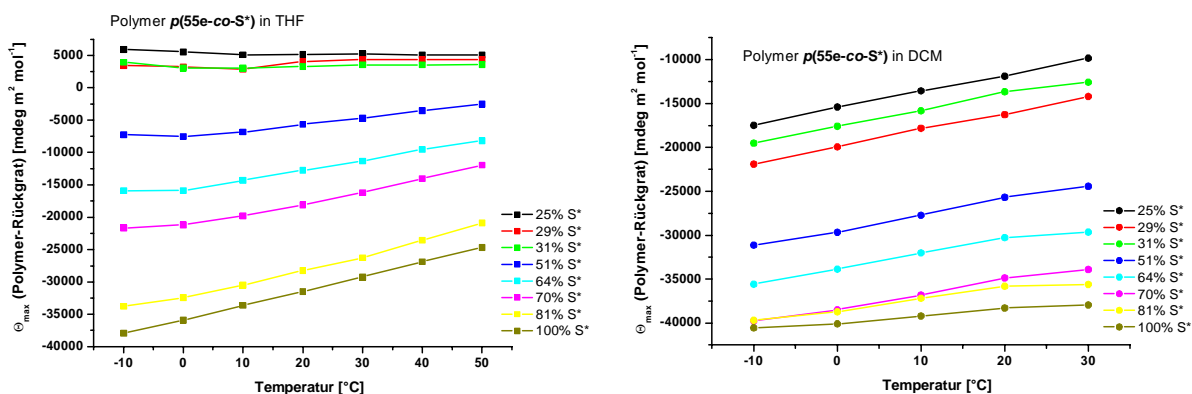


Abbildung 4-12: Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität des Polymerrückgrats der Copolymere $p(55e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).

Während in THF nur eine kleine Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde, wenn der Sergeant-Anteil im Copolymer gering war (bis 31%), wurde das CD-Signal des Polymerrückgrats stark durch die Temperatur beeinflusst, wenn der Sergeant-Anteil groß war. Im Gegensatz dazu war in DCM dieser Zusammenhang zwischen Sergeant-Gehalt und molarer Elliptizität gerade umgekehrt. Ähnliche Beobachtungen wie diese wurden bereits über Poly(*n*-alkylisocyanate) von Green *et al.* ^[79] veröffentlicht, allerdings ohne einen Erklärungsansatz für dieses Phänomen anzugeben. Insgesamt war die Temperaturabhängigkeit der Cotton-Effekte von Polymer $p(55e-co-S^*)$ in THF und bei hohem Sergeant-Gehalt am größten. Abbildung 4-12 veranschaulicht außerdem, dass die Helix des Sergeant-Homopolymers ($S^* = 100\%$) in DCM wohl stabiler ist, da die Temperaturabhängigkeit der molaren Elliptizität in THF besonders stark ausgeprägt ist.

4.2.7 Synthese der Copolymere $p(53e-co-S^*)$

Die Abspaltung der MOM-Schutzgruppen von Polymer $p(55e-co-S^*)$ gelang mit TFA quantitativ. Die entstandenen Polymere $p(53e-co-S^*)$ zeigten auf Grund der flexiblen Pentyl-Seitengruppen an der Monomer-Einheit eine gute Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln wie THF, DCM oder $CHCl_3$. Die Ergebnisse der GPC-Analyse und ihre Drehwerte sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.

Tabelle 4-3: Entschützung der Polymere $p(55e)$ (mit $m = 0$) und $p(55e-co-S^*)$ sowie Analysedaten der entstandenen Polymere.

	$p(55e-co-S^*)$			$p(53e-co-S^*)$		
#	X(53e)	X(S [*])	M _p [g/mol]	PDI	[α] _D ²⁰ (THF)	[α] _D ²⁰ (DCM)
1	100	0	1730500	1.35	0	0
2	78	22	11900	2.50	-30.8	-32.8
3	75	25	31600	3.30	-48.8	-60.0
4	71	29	31500	2.98	-65.3	n.b.
5	69	31	22700	2.63	-63.8	-82.5
6	61	39	19600	2.33	-67.9	-105.4
7	54	46	14200	4.83	-129.7	-149.5
8	49	51	27200	3.48	-123.3	-152.5
9	38	62	30700	3.83	-216.7	-236.6
10	36	64	41300	3.29	-244.9	-314.4
11	30	70	30800	2.53	-296.2	-351.3
12	19	81	60100	3.08	-507.2	n.b.

Der Nachweis, dass die MOM-Gruppe quantitativ abgespalten war, ergab sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum. Dort waren die charakteristischen Signale der MOM-Gruppe nicht mehr sichtbar. Die Tatsache, dass die Polydispersitäten sich im Vergleich zu den geschützten Polymeren $p(55e-co-S^*)$ deutlich erhöht hatten, wird einer veränderten Wechselwirkung der Polydiole mit dem Material der GPC-Säule zugeschrieben. Es handelte sich hierbei also um ein messtechnisches Artefakt und nicht um eine wirkliche Änderung der Kettenlängenverteilung.

Die chiroptischen Eigenschaften der neuen Polydiole **p(53e-co-S*)** waren gegenüber den chiroptischen Charakteristika der geschützten Polymeren **p(55e-co-S*)** bedeutend verändert (Abbildung 4-13). Der Drehwert zeigte zwar sowohl in THF als auch in DCM immer noch eine ungewöhnliche Abhängigkeit vom Sergeant-Gehalt, allerdings trat keine Helizitätsinversion des Helixrückgrats auf. Insgesamt unterschied sich der Drehwertverlauf in THF und in DCM nur wenig, was vermuten ließ, dass die Helix stabiler gegenüber Lösungsmiteleinflüssen war als im geschützten Polymer **p(55e-co-S*)**.

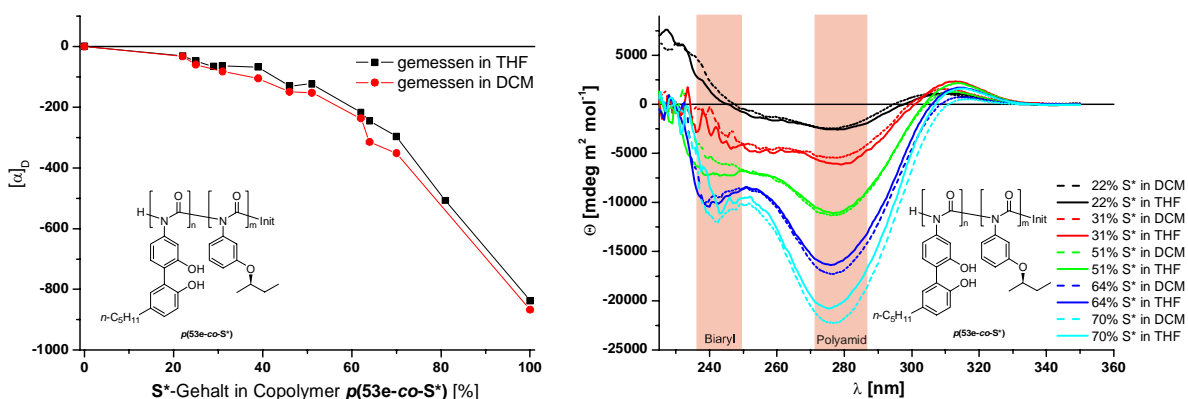


Abbildung 4-13: Links: Drehwerte der Copolymere **p(53e-co-S*)** mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM. Rechts: CD-Spektren der Copolymere **p(53e-co-S*)** mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF und DCM.

Im CD-Spektrum blieb die Lage der Banden für das Polyamidrückgrat unverändert bei 275 bis 285 nm, aber sie wiesen alle eine deutlich geringere Intensität auf als in den Polymeren **p(55e-co-S*)**. Dies könnte zwar bedeuten, dass sich das Gleichgewicht zwischen links- und rechtsgängigen Helixsegmenten ungünstig verschoben hat. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die geringere molare Elliptizität eine spezifische Eigenschaft des Polymeren **p(53e-co-S*)** und somit nicht direkt vergleichbar mit der von Polymer **p(55e-co-S*)** ist.

Es wurde vermutet, dass die Hydroxygruppen der Seitengruppen von Polymer **p(53e-co-S*)** möglicherweise untereinander inter- oder intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Damit würde ein siebengliedriger Ring oder ein komplettes Netzwerk entstehen, das auf Grund einer veränderten Rotationsbarriere der Biaryl-Seitengruppe auch Auswirkungen auf das Polymerrückgrat hätte. Im Hinblick auf spätere Katalysetests wäre es ebenfalls notwendig zu wissen, ob Wasserstoffbrücken vorliegen. Aus diesem Grund wurde ein Copolymer

$p(53e_{38}\text{-}co\text{-}S^*_{62})$ in einer Mischung von THF/D₂O 5/1 als Lösungsmittel CD-spektroskopisch vermessen (Abbildung 4-14).

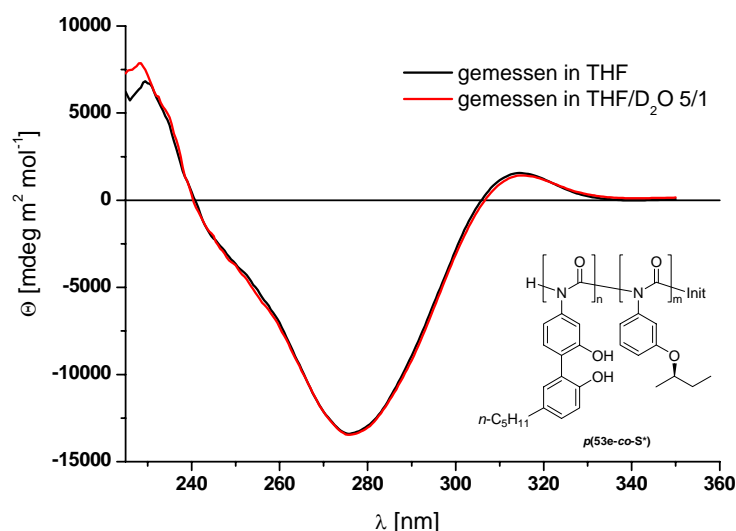


Abbildung 4-14: Vergleich der CD-Verläufe von Polymer $p(53e_{38}\text{-}co\text{-}S^*_{62})$ in THF und in THF/D₂O 5/1. Im CD-Spektrum zeigte sich allerdings keine Veränderung der Lage, Form oder Intensität des Peaks. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass kein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk zwischen den Helices vorlag.

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Elliptizität des Polymerrückgrats von Polymer $p(53e\text{-}co\text{-}S^*)$ in THF und DCM wird in Abbildung 4-15 abgebildet. Demnach nimmt die molare Elliptizität des Polymerrückgrats mit fallender Temperatur zu. In THF ist die Temperaturabhängigkeit von Polymer $p(53e\text{-}co\text{-}S^*)$ ähnlich zu der von Polymer $p(55e\text{-}co\text{-}S^*)$, während sie in DCM für alle Sergeant-Anteile niedriger ist als in THF. Dies gilt ganz besonders für kleine Sergeant-Anteile.

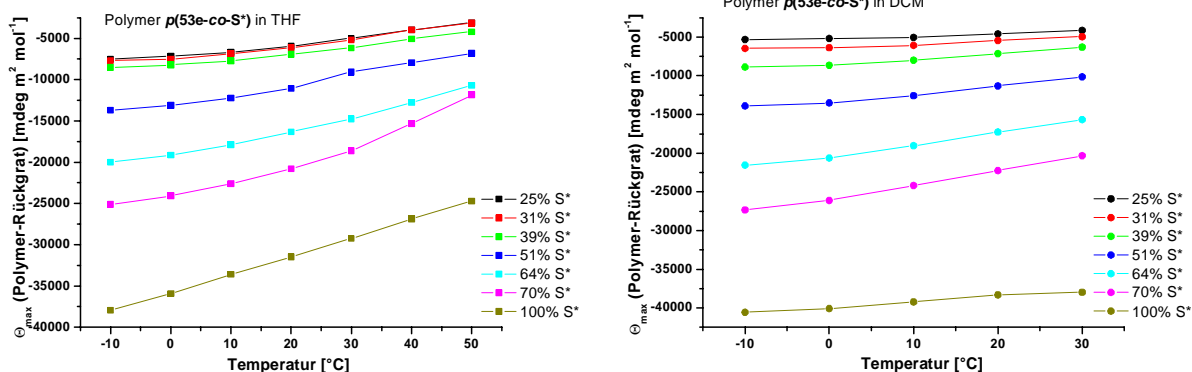
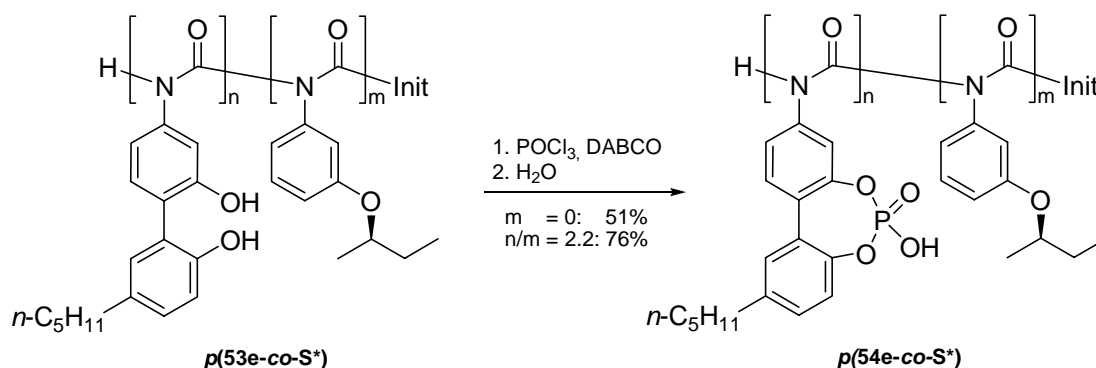


Abbildung 4-15: Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität des Polymerrückgrats der Copolymere $p(53e-co-S^*)$ mit verschiedenen Sergeant-Anteilen in THF (links) und DCM (rechts).

4.2.8 Synthese der Polyphosphorsäure $p(54e-co-S^*)$

Aus den löslichen Polymeren $p(53e-co-S^*)$ ergab sich die Möglichkeit, diese weiter zum Phosphorsäurederivat $p(54e-co-S^*)$ zu funktionalisieren. Dieses strukturell anspruchsvolle Polymer sollte später neben dem Polydiol als Organokatalysator eingesetzt werden. Dazu wurden das Homopolymer $p(53e)$ und das Biphenol-substituierte Polymer $p(53e_{69}-co-S^*_{31})$ mit POCl_3 and 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) umgesetzt (Schema 4-9).



Schema 4-9: Herstellung des Homopolymers $p(54e)$ ($m = 0$) und des Copolymers $p(54e_{69}-co-S^*_{31})$.

Da Polyisocyanate von Basen zu Trimeren abgebaut werden können (vgl. Schema 2-1, Kapitel 2.1), jedoch für die Phosphorylierungsreaktion die Anwesenheit einer Base zwingend notwendig war, wurde zu diesem Zweck DABCO verwendet. Aus früheren Arbeiten war bereits bekannt, dass Polyisocyanate gegenüber DABCO stabil sind.^[121]

Das Homopolymer $p(54e)$ ($m = 0$) entstand in 51% Ausbeute. Es war nur noch in DMSO und DMF, aber nicht mehr in DCM und THF löslich. Die Struktur des Homopolymers wurde durch 2D-NMR-Spektroskopie untersucht und bestätigt.

Das ^1H – ^{31}P –HMBC des Polymers in DMSO-d_6 zeigte zwei Kreuzpeaks bei 2.84 ppm (^{31}P) und 7.13 ppm (^1H) sowie 7.45 ppm (^1H) infolge der 4J –Korrelation des Phosphoratoms und 3'–H bzw. 3–H (Abbildung 4-16).

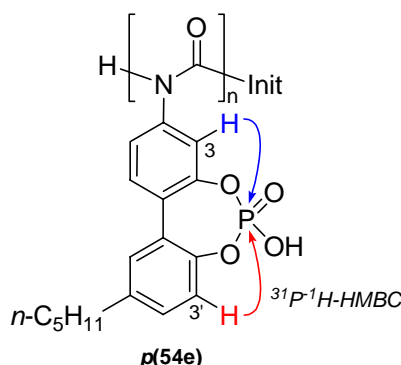


Abbildung 4-16: ^1H – ^{31}P –Kopplung in **p(54e)**, die durch HMBC beobachtet werden konnte.

Dies deutete darauf hin, dass der Einbau des Phosphors stattgefunden hat. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung wurden bestimmt zu $M_p = 1313100$ g/mol und $\text{PID} = 1.21$ durch GPC mit Polystyrol–Standards und DMF als Lösungsmittel. Das scheinbar enorm vergrößerte Molekulargewicht ist wahrscheinlich wiederum eine Folge von Wechselwirkungen des Polymers mit dem Säulenmaterial bzw. ein Hinweis auf eine mögliche Aggregation von Polymerketten zu größeren Komplexen.

Das Copolymer **p(54e₆₉–co–S₃₁^{*})** wurde analog mit einer Ausbeute von 76% hergestellt und zeigte ebenso wie das Homopolymer eine verminderte Löslichkeit auf. Seine mittlere Molmasse betrug $M_p = 469100$ g/mol bei einem Polydispersitätsindex von $\text{PDI} = 2.19$. Der Drehwert in DMF betrug $[\alpha]_D^{20} = +4.0$ und war damit sehr klein. Ebenso war im CD–Spektrum von **p(54e₆₉–co–S₃₁^{*})** im Bereich von 260–350 nm keine klare Absorption zu detektieren. Der direkte Vergleich mit den polymeren Vorstufen in Abbildung 4-17 veranschaulicht, dass die bisher beobachteten chiroptischen Eigenschaften im Copolymer **p(54e₆₉–co–S₃₁^{*})** vollständig zusammengebrochen waren.

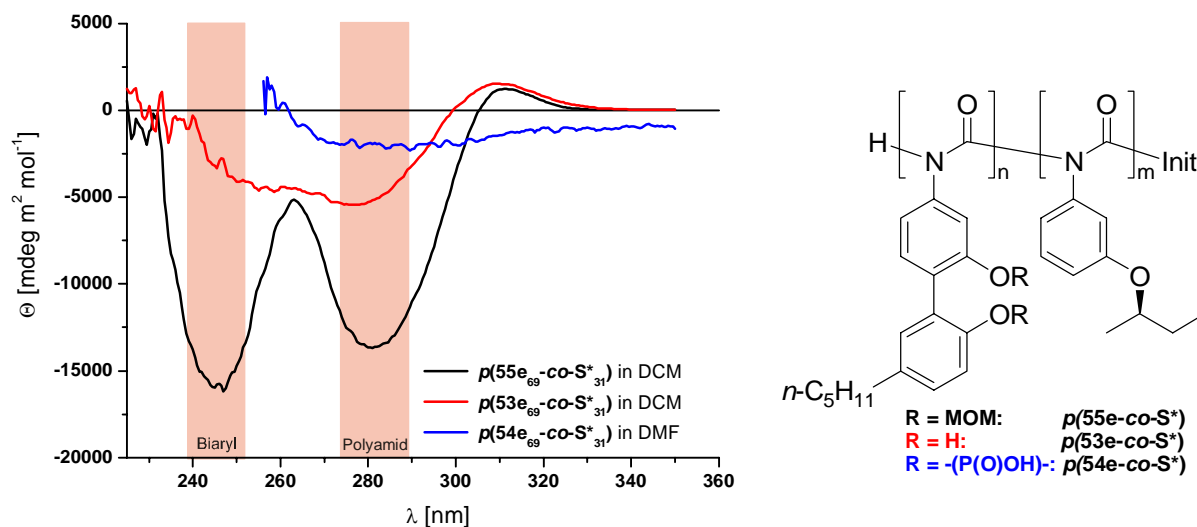
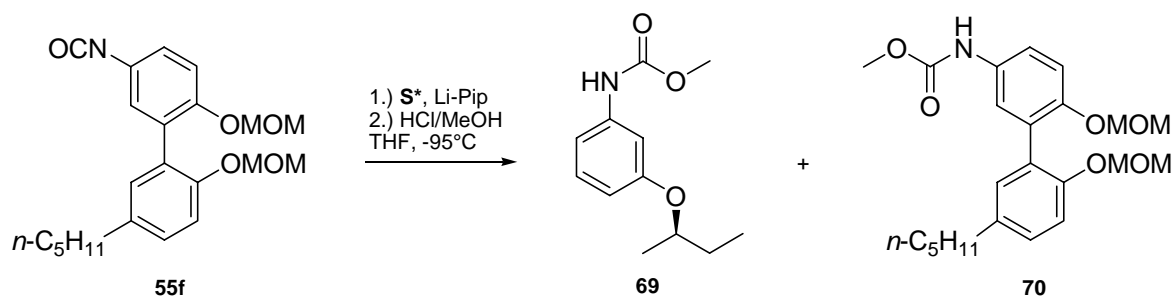


Abbildung 4-17: Vergleich der CD-Spektren der Polymere $p(55e_{69}-co-S^*_{31})$, $p(53e_{69}-co-S^*_{31})$ und $p(54e_{69}-co-S^*_{31})$ in DCM bzw. DMF.

Die Polyphosphorsäure $p(54e_{69}-co-S^*_{31})$ lag also wahrscheinlich in nahezu racemischer Konformation vor, obwohl das Ausgangsprodukt, das Polydiol $p(53e_{69}-co-S^*_{31})$, noch hohe Drehwerte aufwies und der Sergeant-Gehalt bei der Veresterung erhalten blieb. Die Ursache dieses Verlustes an chiraler Information war zunächst unklar. Bei der Phosphorylierungsreaktion sollte es jedenfalls zu keiner Racemisierung gekommen sein. Auch ein Abbau des Polymers konnte unter den verwendeten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden und wurde durch die GPC-Analyse belegt. Insgesamt verhielt sich die Situation ähnlich wie bei dem Polymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ (vgl. Abbildung 4-4).

4.2.9 Synthese des Copolymers $p(55f-co-S^*)$

Die anionische Polymerisation von Monomer **55f** wurde zunächst nach dem Standardprotokoll mit Li-Piperidid als Initiator durchgeführt. Unter Verwendung der üblichen Reaktionsbedingungen konnte nach zweistündiger Reaktion bei -95°C kein Polymer isoliert werden. Stattdessen wurden die Methylcarbamate der Monomere **69** und **70** quantitativ isoliert, was bedeutet, dass die Monomere bis zum Abbruch der Reaktion mit Methanol unberührt liegen blieben und dass kein Kettenwachstum stattfand (Schema 4-10).



Schema 4–10: Copolymerisationsversuch von Monomer **55f** und Sergeant **S*** mit Li-Piperidid als Initiator.

Dieser Befund war zunächst unverständlich, da sich sowohl das gewinkelte Monomer ohne Pentylkette **55c** als auch das lineare Monomer mit Pentylkette **55e** ohne Probleme polymerisieren ließen. Es stellte sich somit die Frage, ob eine Polymerisation des Monomers **55f** mit Li-Piperidid als Initiator überhaupt möglich ist. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, führte man Homopolymerisationen von Monomer **55f** bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten durch (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Homopolymerisationsversuche von Monomer **55f** mit Li-Piperidid als Initiator.

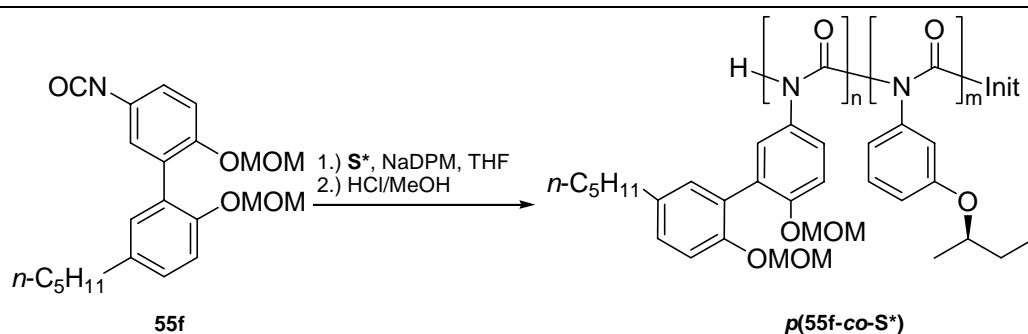
#	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Polymer [%]	Me-Carbamat [%]	Trimer [%]
1	-95	2	0	100	0
2	-78	2	1.5	98	0
3	-78	19	8	92	0
4	-60	2	1	92	0
5	-60	6	0	51	30
6	-40	2	0	45	49

Wie erwartet konnte nach 2 h bei -95°C wieder kein Polymer gewonnen werden. Es entstand aber auch kein Trimer, sondern quantitativ das Methylcarbamate (Tabelle 4-4, #1). Bei -78°C bildete sich nach 2 h eine äußerst geringe Polymermenge, die sich zwar durch Verlängern der Reaktionszeit etwas steigern ließ; die Ausbeute an Polymer war aber noch immer viel zu gering (Tabelle 4-4, #2, #3). Dieses Ergebnis zeigte bereits, dass die Polymerbildung sterisch und elektronisch möglich ist, unter den bisher gewählten Reaktionsbedingungen jedoch in viel zu

geringem Ausmaß stattfand. Bei höheren Reaktionstemperaturen von -60° und -40° fand dann zunehmend mehr Trimerbildung statt; eine nennenswerte Polymerbildung war jedoch nicht mehr zu beobachten (Tabelle 4-4, #4–6). Wobei auch im Hinblick auf eine angestrebte Copolymerisation mit dem Sergeant S^* bemerkt werden muss, dass sich das chirale Monomer S^* nur bei -95°C copolymerisieren lässt, bei höheren Temperaturen kommt es sonst zur Bildung von Trimeren.

Diese Testpolymerisationen machten deutlich, dass mit dem bisherigen Initiator Li-Piperidid kein Polymer $p(55f)$ hergestellt werden kann und dass somit ein anderer Initiator verwendet werden musste. Deshalb wurde im nächsten Schritt Natriumdiphenylmethanid (NaDPM) geprüft (Tabelle 4-5), das zwar bisher nur bei Polymerisationen von *n*-Alkylisocyanaten eingesetzt wurde,^[122] dort aber als äußerst aktiver Initiator beschrieben wird.^[47]

Tabelle 4-5: Polymerisationen von Monomer **55f** mit und ohne Sergeant S^* mit NaDPM als Initiator sowie Analysedaten der entstandenen Polymere.



#	X(55f)	X(S^*)	T [$^{\circ}\text{C}$]	t [h]	Ausbeute [%]	M_p [g/mol]	PDI	$[\alpha]_D^{20}$ (THF)	$[\alpha]_D^{20}$ (DCM)
1	100	0	-78°C	2	8	6500	1.16	0	0
2	100	0	-95°C	2	17	7400	1.20	0	0
3	100	0	-95°C	18	24	7100	1.24	0	0
4	61	39	-95°C	19	48	18300	1.54	+214.1	-74.8

Bei der Homopolymerisation von **55f** mit NaDPM bei -78°C war die Ausbeute an Polymer noch gering und die Molmasse sehr niedrig (Tabelle 4-5, #1). Bei tieferen Temperaturen von -95°C verdoppelte sich bei gleicher Reaktionszeit die Ausbeute (Tabelle 4-5, #2), während man bei einer verlängerten Reaktionszeit eine moderate Ausbeute an Homopolymer $p(55f)$ von 24% erhielt (Tabelle 4-5, #3). Die Molmassen erschienen recht gering. Der bei gleichen Bedingungen durchgeführte Copolymerisationsversuch lieferte in 48% Ausbeute das Polymer $p(55f_{61}\text{-co-}S^*_{39})$ mit einer Molmasse von $M_p = 18337$ g/mol, die durchaus vergleichbar ist mit denen des

Polymers ***p*(55e-co-S*)** (Tabelle 4-5, #4). Die Molekulargewichtsverteilung des Polymers ***p*(55f₆₁-co-S*₃₉)** betrug PDI = 1.54 und es verfügte über hohe spezifische Drehwerte von $[\alpha]_D^{20} = +214.1$ in THF und $[\alpha]_D^{20} = -74.8$ in DCM. Diese Ergebnisse entsprachen den bei den Copolymeren ***p*(55d-co-S*)** gefundenen Werten (vgl. Abbildung 4-7). Auf Grund der Schwierigkeiten beim Polymerisationsprozess wurde dennoch darauf verzichtet, weitere Copolymere herzustellen.

Eine Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften des Copolymers ***p*(55f₆₁-co-S*₃₉)** durch CD-Spektroskopie offenbarte erneut unerwartete Befunde (Abbildung 4-18).

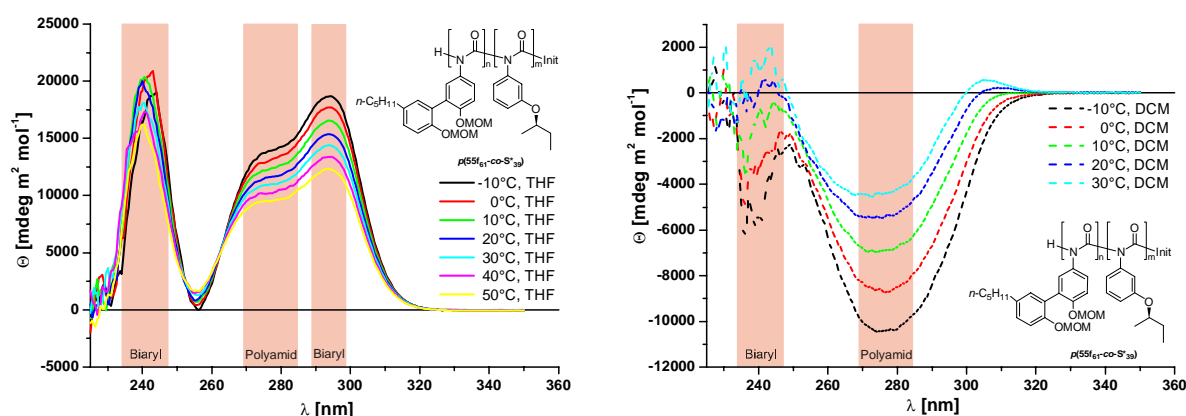
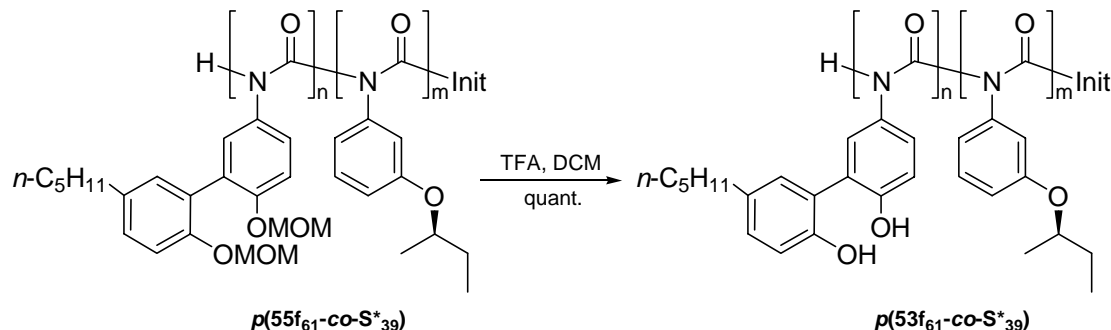


Abbildung 4-18: CD-Spektren des Copolymers ***p*(55f₆₁-co-S*₃₉)** bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).

In THF glichen die CD-Spektren sehr denen der Copolymere ***p*(55d-co-S*)** ohne *n*-Alkylkette (vgl. Abbildung 4-8). Dies wurde auch so erwartet, da sich die beiden Polymere nur durch die *n*-Pentylkette unterscheiden und diese weit vom helikal-chiralen Rückgrat entfernt ist. Es wurden ausschließlich positive Signale detektiert; das Copolymer ***p*(55f₆₁-co-S*₃₉)** liegt in THF also überwiegend in einer bestimmten Händigkeit vor. Im Gegensatz dazu wurde in DCM ein negativer Cotton-Effekt bei rund 274 nm nachgewiesen, der dem Polymer-Rückgrat zugeordnet wurde. Damit liegt das Copolymer ***p*(55f₆₁-co-S*₃₉)** in DCM überwiegend in einer entgegengesetzten Konformation vor. Demnach unterlag das Copolymer insgesamt einer Lösungsmittel-induzierten Helixinversion. Die Temperaturabhängigkeit der maximalen molaren Elliptizität war in DCM größer als in THF und verhielt sich in diesem Fall wieder wie das Polymer ***p*(55e-co-S*)** bei einem ähnlichen Sergeant-Gehalt (vgl. Abbildung 4-12).

4.2.10 Synthese des Copolymers $p(53f_{61}-co-S^*)$

Die Entschützung des Polymers $p(55f_{61}-co-S^*_{39})$ mit TFA lieferte bei Raumtemperatur quantitativ das Copolymer $p(53f_{61}-co-S^*_{39})$ (Schema 4-11).



Schema 4-11: Entschützung des Copolymers $p(55f_{61}-co-S^*_{39})$ zu $p(53f_{61}-co-S^*_{39})$.

Die Molmasse des neuen Polymers betrug $M_p = 34700$ g/mol bei einem Polydispersitätsindex von $PDI = 5.04$. Das Copolymer $p(53f_{61}-co-S^*_{39})$ besaß eine hohe optische Aktivität mit Drehwerten von $[\alpha]_D^{20} = -204.3$ in THF und $[\alpha]_D^{20} = -302.3$ in DCM. Die Betrachtung der chiroptischen Eigenschaften des entschützten Polymers mit CD-Spektroskopie ließ eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft erkennen (Abbildung 4-19).

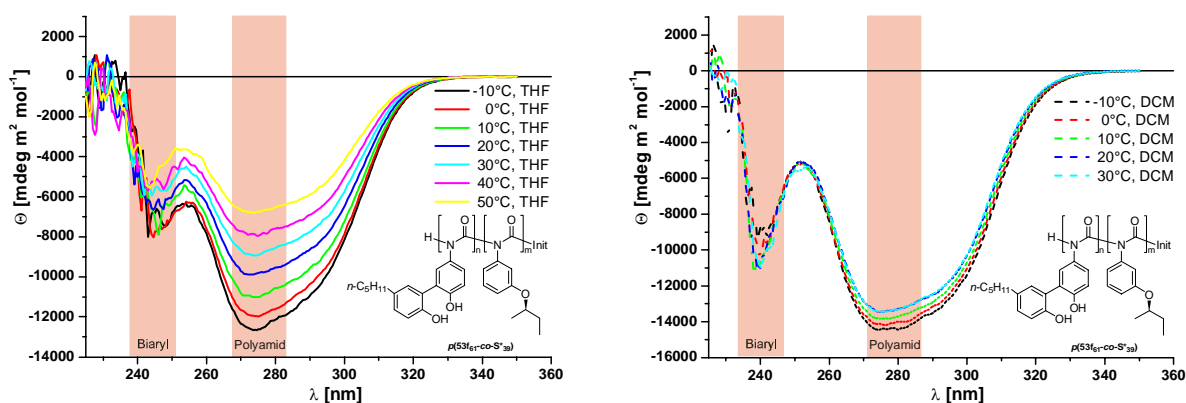


Abbildung 4-19: CD-Spektren des Copolymers $p(53f_{61}-co-S^*_{39})$ bei verschiedenen Temperaturen in THF (links) und DCM (rechts).

In THF hatte sich die überwiegende Händigkeit des Polymerrückgrats nach dem Entfernen der Schutzgruppe invertiert. Dieses Phänomen wurde zum Teil auch schon bei den Copolymeren $p(55d-co-S^*)$ mit einem Sergeant-Gehalt von 22–39% beobachtet. Damit gleichen sich die Signalverläufe von Polymer $p(53f_{61}-co-S^*_{39})$ in THF und DCM nun wieder sehr. Die Abhängigkeit des CD-Signals von Temperatur war in THF wesentlich ausgeprägter als in DCM.

Fazit

Die vorangegangenen Abschnitte zeigen, dass die Synthese von helikal-chiralen Biaryl-substituierten Polyisocyanaten in guten Ausbeuten möglich ist. Die hergestellten Copolymere wiesen zwar hohe Molmassen und relativ einheitliche Molekulargewichtsverteilungen auf, brachten aber unvermutet niedrige Drehwerte hervor. Zudem war das Drehwert-Verhalten in Abhängigkeit vom Sergeant-Gehalt der Copolymere ungewöhnlich und wich stark von dem erwarteten Verhalten ab. CD-spektroskopische Untersuchungen bestätigten den gefundenen Verlauf.

Es wurden Polymere mit und ohne *n*-Pentylgruppe an der Biaryl-Seitenkette hergestellt. Erstere blieben auch noch nach Reaktionen, wie dem Entschützen der Hydroxy-Funktion oder der Umsetzung zum Polyphosphorsäurederivat, löslich. Polymere, die an der Biaryl-Seitenkette nicht zusätzlich *n*-Pentyl-substituiert waren, bildeten hingegen beim Entfernen der Hydroxy-Schutzgruppen unlösliche Polydirole und waren damit für die weiteren geplanten Verwendungszwecke nutzlos. Somit kamen nur die Polymere *p*(53e-co-S*), *p*(54e-co-S*) und *p*(53f-co-S*) als homogene, polymere Katalysatoren in Frage.

Im nächsten Kapitel (Kapitel 4.3) wird ihre Eignung als Organokatalysatoren untersucht. Allerdings war zu erwarten, dass sich auch hierbei die gefundenen chiroptischen Eigenschaften, die für ein geringes Maß an einhändiger Helixgängigkeit sprechen, höchstwahrscheinlich ungünstig auf die Enantioselektivität der Katalyse auswirken könnten.

Die beobachteten chiroptischen Eigenschaften werden anschließend im Überblick betrachtet und die Ursache für das ungewöhnliche Verhalten wird diskutiert (siehe Kapitel 4.4).

4.3 Katalyseexperimente

Während der letzten Dekade wurde das Potential der Organokatalyse erfolgreich unter Beweis gestellt. Besonders chirale Brønsted-Säuren stellen eine effiziente und breit einsetzbare Klasse an Organokatalysatoren dar (vgl. Abbildung 1-2). Sie garantieren hohe Enantiomerenüberschüsse in den Katalyseprodukten durch Aktivierung der Substrate (meist Carbonylverbindungen oder Imine) in einer einheitlich-chiralen Umgebung. Prinzipiell lassen sich dabei zwei Arten der Aktivierung durch Brønsted-Säuren unterscheiden: die allgemeine und die spezielle Säure-Katalyse (Abbildung 4-20).^[19] Während die allgemeine Brønsted-Säure-Katalyse das Substrat durch Wasserstoffbrückenbindungen (mehrfach (A) oder einfach (B)) aktiviert, findet bei der speziellen Brønsted-Säure-Katalyse ein mehr oder weniger vollständiger Protonentransfer vom Katalysator zum Substrat statt (C). Die Übergänge zwischen den einzelnen Aktivierungsarten sind natürlich fließend.

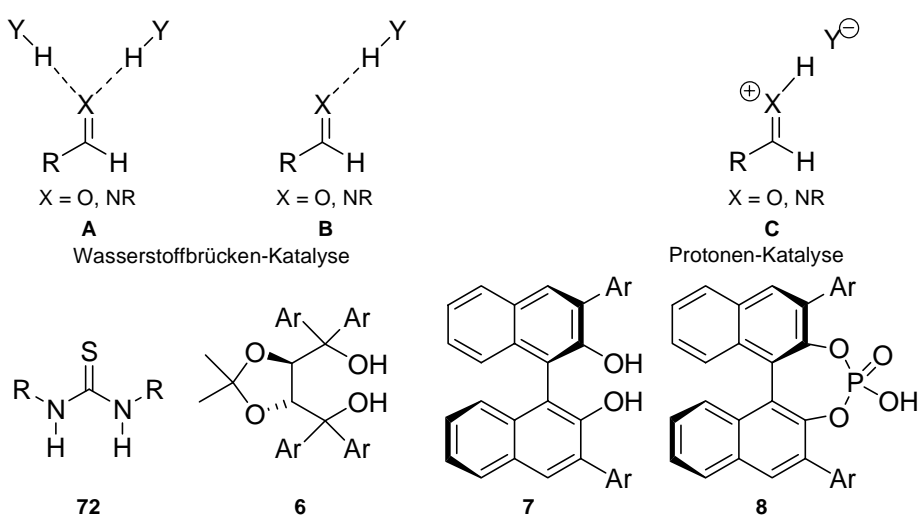


Abbildung 4-20: Verschiedene Aktivierungsmöglichkeiten von Substraten durch unterschiedliche Brønsted-Säuren.^[19, 123]

Die neutralen Verbindungen der Thioharnstoffe **72** und TADDOLe **6** aktivieren Substrate über Wasserstoffbrückenbindungen, während die stärker sauren Phosphorsäurederivate **8** die Katalyse durch Protonierung der Substrate vorantreiben.^[123] BINOL-Verbindungen **7** werden in der Literatur unterschiedlich eingeordnet, entweder zu den Wasserstoffbrückenbildnern^[124, 125] oder zu den starken Brønsted-Säuren.^[123]

Auch die hergestellten löslichen, *tropos*-Biaryl-substituierten Polyisocyanate enthalten verschiedene Brønsted-Säure-Fragmente in der Seitenkette, die mit dem chiralen

Polymerrückgrat verbunden sind. Deshalb wurden sie als Brønsted-Säuren in Testkatalysen eingesetzt, in denen die strukturell-ähnlichen Diole **6** oder **7** und Phosphorsäuren **8** bereits erfolgreich verwendet wurden.

Für ein optimales Katalyseergebnis galt es bei der Auswahl des genauen Testsystems folgende Einschränkungen zu beachten:

- Es durften keine Basen anwesend sein, die das Polymer abbauen könnten.
- Die Katalyse sollte möglichst bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen erfolgen, da bei Temperaturerhöhung die optische Aktivität der Polymere sinkt.
- Es sollte möglichst keine Hintergrund-Reaktion vorhanden sein.
- Das Polymer musste sich in dem Reaktionslösungsmittel lösen.

Als Katalysesysteme wurden schließlich die Hetero-Diels-Alder-Reaktion, die Morita-Baylis-Hillman-Reaktion und die Hydrierung von Iminen ausgewählt.

4.3.1 Hetero-Diels-Alder-Reaktion

4.3.1.1 Allgemeines

Die Hetero-Diels-Alder(HDA)-Reaktion^[126, 127] bietet einen hoch-effizienten Zugang für die regio- und stereoselektive Konstruktion von verschiedenen sechsgliedrigen Heterocyclen. Zum Beispiel ermöglichten HDA-Reaktionen mit Carbonylverbindungen^[128-130] die Synthese von komplexen Dihydropyranen. Allerdings werden hierbei häufig katalytische oder stöchiometrische Mengen einer (chiralen) Lewis-Säure benötigt, um die Carbonylfunktionalität zu aktivieren. Kürzlich bemerkten Rawal *et al.*,^[131] dass auch protische Lösungsmittel durch Wasserstoffbrückenbindungen eine Carbonylgruppe aktivieren und damit die HDA-Reaktion zwischen unaktivierten Ketonen und 1-Amino-3-siloxy-butadien beschleunigen kann. Daraufhin setzten sie chirale Alkohole als asymmetrische Katalysatoren in dieser Cycloaddition ein und erzielten mit (*R,R*)-1-Naphthyl-TADDOL gute Ausbeuten und exzellente Enantioselektivitäten.^[104] Bei diesem katalytischen System wird die Carbonylgruppe durch Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke mit einer der beiden Hydroxy-Gruppen des TADDOLs aktiviert, während die zweite Hydroxygruppe eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zur ersten aufbaut und damit insgesamt unterstützend wirkt (Abbildung 4-21). Zudem schirmt die sterische Hinderung der Naphthyleinheiten eine Seite der Carbonylverbindung ab und ermöglicht somit einen enantioselektiven Angriff des Diens.^[132]

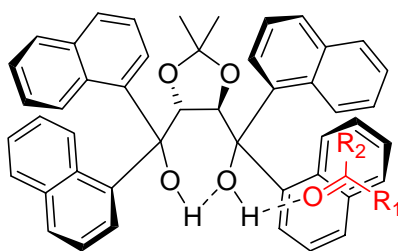


Abbildung 4-21: Vorgeschlagenes Model der Aktivierung einer Carbonylverbindung durch den (*R,R*)-1-Naphthyl-TADDOL-Katalysator in der HDA-Reaktion.^[132]

Diese Art der Wasserstoffbrücken-Aktivierung von Carbonylverbindungen durch einen einfachen chiralen Alkohol kann durchaus mit der Wirkungsweise von Enzymen verglichen werden.^[125]

4.3.1.2 Katalyseversuche

Von den vorhandenen Polymeren wurde exemplarisch das Polymer *p*(53e₇₁-co-S*₂₉) als Organokatalysator in der Brønsted-Säuren-katalysierten HDA-Reaktion von 1-Amino-3-siloxy-butadien **73** („Rawal-Dien“) und Benzaldehyd **39** eingesetzt. Dabei wurde zuerst das Cycloaddukt **74** hergestellt und dieses dann direkt zum Dihydropyran **75** weiterverarbeitet. Die Testreaktionen wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von Rawal *et al.*^[133] durchgeführt. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

Tabelle 4-6: Hetero-Diels-Alder(HDA)-Reaktion von 1-Amino-3-siloxy-butadien **73** und Benzaldehyd **39**.^[a]

73	39	74	75	
<p>Kat* =</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div> <p><i>p</i>(53e₇₁-co-S*₂₉)</p> </div> <div> <p>76</p> </div> </div>				
#	Kat*	t [h]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	<i>p</i> (53e ₇₁ -co-S* ₂₉)	66.5	0	--
2	--	66.5	0	--
3	(<i>S,S</i>)-1-Naphthyl-TADDOL 76	66.5	60 ^[b]	98

^[a] Die Katalysen wurden nach AAV 6.9.1 durchgeführt. ^[b] Literaturausbeute und Selektivität.^[104] 70% und 99% ee.

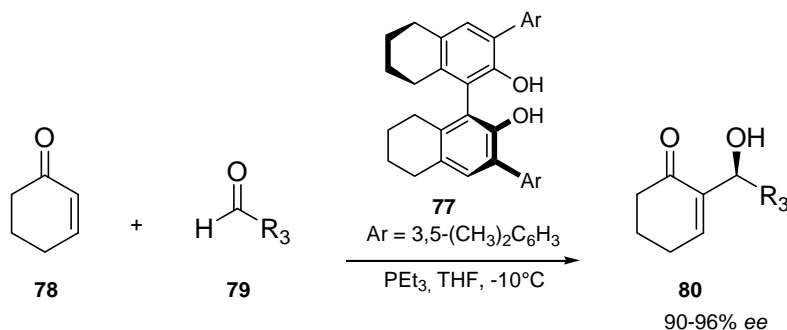
Bedauerlicherweise katalysierte das Polydiol *p*(53e₇₁-co-S*₂₉) die Reaktion bei -78°C nicht (Tabelle 4-6, #1). Zwei weitere Versuche bestätigten die in der Literatur genannten Angaben. Bei Abwesenheit eines Katalysators fand bei -78°C kein Umsatz statt (Tabelle 4-6, #2). (*S,S*)-1-Naphthyl-TADDOL **76** beschleunigte diese Reaktion, so dass bei -78°C innerhalb von 66.5 h mit 60% Ausbeute und nahezu vollständig stereoselektiv das gewünschte Dihydropyran **75** isoliert werden konnte (Tabelle 4-6, #3). Offensichtlich war das eingesetzte Polymer unter den verwendeten Reaktionsbedingungen katalytisch nicht aktiv. Die Katalyse konnte allerdings nicht bei höherer Temperatur durchgeführt werden, weil dann auch eine Hintergrund-Reaktion vorhanden ist. So werden laut Rawal *et al.*^[134] bei Raumtemperatur innerhalb von 1.5 h ohne jeglichen Katalysator bereits 86% Produkt gebildet.

4.3.2 Morita–Baylis–Hillman–Reaktion

4.3.2.1 Allgemeines

Unter Morita–Baylis–Hillman(MBH)–Reaktionen^[135-138] werden Umsetzungen zwischen aktivierten Alkenen (wie α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen) und Elektrophilen (wie z. B. Aldehyden), die durch ein tertiäres Amin oder Phosphin katalysiert werden, zusammengefasst. Formell werden dabei hintereinander eine Michael–Addition, eine Aldol–Reaktion und eine β –Eliminierung durchlaufen. Für gewöhnlich sind MBH–Reaktionen sehr langsam und benötigen oft mehrere Tage oder Wochen bis zur Vollständigkeit. Folglich ist es wichtig, die Elektrophile durch Anwendung einer Brønsted–Säure zu aktivieren und die Reaktion somit zu beschleunigen.

Ikegami *et al.*^[125] berichteten, dass *rac*–BINOL eine Tributylphosphin–vermittelte MBH–Reaktion von cyclischen Enonen mit Aldehyden cokatalysieren kann. Daraus entwickelten Schaus *et al.*^[103] eine hoch–enantioselektive MBH–Reaktion mit enantiomerenreinen BINOL–Derivaten **77**. Unter optimierten Reaktions–bedingungen wurden die Produkte in guter Ausbeute und mit bis zu 96% *ee* erhalten (Schema 4–12).^[139]



Schema 4–12: Brønsted–Säure–katalysierte asymmetrische MBH–Reaktion nach Schaus *et al.*^[139]

Polymere Organokatalysatoren wurden bereits von Shi *et al.*^[140] in der MBH–Reaktion eingesetzt. Mit ihren bifunktionalisierten Polystyrolen erzielten sie allerdings nur geringe Ausbeuten.

4.3.2.2 Katalyseversuche

Das Polymer $p(\mathbf{53e}_{38}\text{--}co\text{--}\mathbf{S}_{62}^*)$ wurde in der Brønsted–Säuren–katalysierten Morita–Baylis–Hillman–Reaktion von 2–Cyclohexenon **78** und 3–Phenyl–propionaldehyd **81** zur Herstellung von 2–(1–Hydroxy–3–phenylpropyl)–cyclohex–2–enon **82** unter Verwendung von Triethylphosphin als Cokatalysator eingesetzt. Die Testreaktionen

wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von Schaus *et al.*^[103] durchgeführt. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4-7 aufgelistet.

Tabelle 4-7: Morita–Baylis–Hillman–Reaktion von 2-Cyclohexenon **78** und 3-Phenylpropionaldehyd **81**.^[a]

#	Kat*	t [h]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	<i>p</i> (53e ₃₈ -co-S* ₆₂)	113	43 ^[b]	<5
2	<i>rac</i> -BINOL 83	42	81 ^[c]	--
3	--	113	32	--

^[a] Die Katalysen wurden nach AAV 6.9.2 durchgeführt. ^[b] 6.3 mol% Katalysator. ^[c] Literaturausbeute.^[103] 74% nach 36 h.

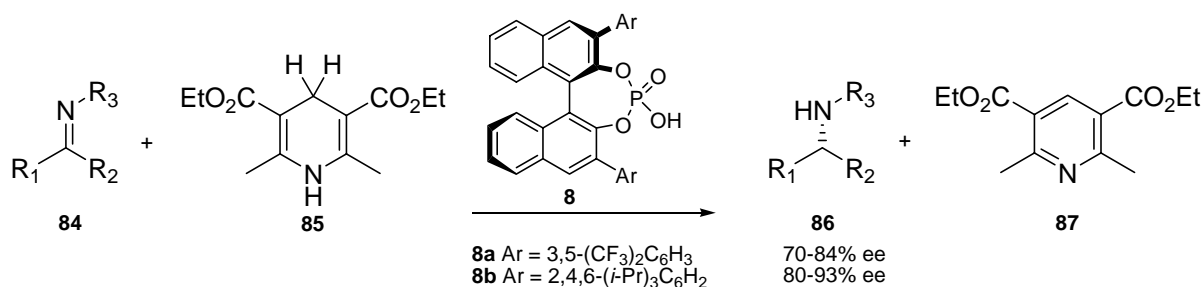
Bei Verwendung des Polymers *p*(53e₃₈-co-S*₆₂) als Organokatalysator konnten nach 113 h Reaktionszeit 43% des gewünschten Produkts **82** mit einem Enantiomerenüberschuss von <5% *ee* isoliert werden (Tabelle 4-7, #1). Parallel zur Verwendung des Polyisocyanats als Katalysator erfolgten zwei Kontrollversuche, um sicher den Ursprung der katalytischen Aktivität zu bestimmen. Führt man die Reaktion mit *rac*-BINOL **83** durch, konnte das Produkt nach 42 h Reaktionszeit mit 81% Ausbeute erhalten werden (Tabelle 4-7, #2). Ohne Anwesenheit eines Katalysators waren innerhalb von 113 h bereits 32% Produkt entstanden (Tabelle 4-7, #3). Dies zeigte, dass die katalytische Aktivität des Polymers *p*(53e₃₈-co-S*₆₂) zu gering war, um mit der Hintergrundreaktion in maßgeblicher Form zu konkurrieren, was mit dem nur sehr geringen Enantiomerenüberschuss im Produkt kompatibel ist. Ein weiteres Problem war die geringe Löslichkeit des Polymers, was nur den Einsatz von 6.3 mol% Katalysator erlaubte.

Insgesamt ist diese Reaktion wahrscheinlich weniger gut als Testreaktion geeignet, da die Hintergrundreaktion rasch auf der Zeitskala der Katalyse ist. Eventuell hat auch kein kooperativer katalytischer Effekt zwischen dem monofunktionalisierten Polymer und dem niedermolekularen (Phosphin-)Cokatalysator stattgefunden. Deshalb fokussierte man sich im Anschluss daran wieder auf Reaktionen ohne Hintergrundkatalyse, die bei höheren Temperaturen ablaufen. Die organokatalytische Transfer-Hydrierung von Iminen ist eine solche Reaktion und könnte durch die Phosphorsäurederivate **p(54e)** katalysiert werden.

4.3.3 Hydrierung von Iminen

4.3.3.1 Allgemeines

Die asymmetrische Reduktion von Doppelbindungen in Alkenen, Ketonen und Iminen ist eine der elementarsten Transformationen in der organischen Chemie.^[141, 142] Während chemische Hydrierungen normalerweise Metallkatalysatoren oder stöchiometrische Mengen an Metallhydriden erfordern, benutzen lebende Organismen Cofaktoren wie NADH (Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid) als Wasserstoffquelle in Kombination mit Enzymen. Moderne enantioselektive Transfer-Hydrierungs-Reaktionen, die von diesen biologischen Prozessen inspiriert wurden, verwenden den Hantzsch-Ester und einen Organokatalysator als Ersatz für NADH und das Enzym.^[143, 144] Als attraktives Ziel für die Brønsted-Säure-katalysierte Organokatalyse hat sich insbesondere die Reduktion von Iminen durch Transfer-Hydrierungen herausgestellt. Mehrere Forschungsgruppen berichteten unabhängig voneinander, dass enantioselektive Reduktionen von Iminen durch chirale Brønsted-Säuren vom Typ **8** katalysiert werden können. Rueping *et al.*^[145] berichteten, dass die chirale Phosphorsäure **8a** die Hydrierung eines Imins mit guten Enantiomerenüberschüssen katalysiert (Schema 4–13). List *et al.*^[146] zeigten eine Verbesserung dieser Methode durch die Verwendung von **8b** auf und wiesen darauf hin, dass die Generierung des Imins und dessen Reduktion zum Amin auch als Eintopf-Prozess durchgeführt werden kann.



Schema 4-13: Organokatalytische Reduktion von Iminen nach Rueping und List.^[145, 146]

MacMillan *et al.*^[147] berichteten schließlich über reduktive Aminierungen, die im Eintopf-Verfahren die Kupplungen einer Vielzahl von aromatischen oder aliphatischen Ketonen und aromatischen Aminen in Anwesenheit des Hantzsch-Esters **85** und der chiralen Brønsted-Säure **8** (Ar = SiPh₃) als Katalysator ermöglichen.

Die verwendeten cyclischen Phosphorsäureester **8**^[148-150] basieren alle auf (*R*)-BINOL und wurden unabhängig voneinander von Akiyama *et al.*^[151] und Terada *et al.*^[152] im Jahr 2004 als neue Klasse von chiralen Brønsted-Säure-Katalysatoren entwickelt. Der Transfer der stereochemischen Information auf das Substrat beruht in diesen Verbindungen **8** auf dem aciden Proton, während die 3,3'-Substituenten durch sterische Hinderung nur eine Seite für den Angriff des Nukleophils zulassen und damit eine entscheidende Rolle für die Enantioselektivität spielen (Abbildung 4-22).

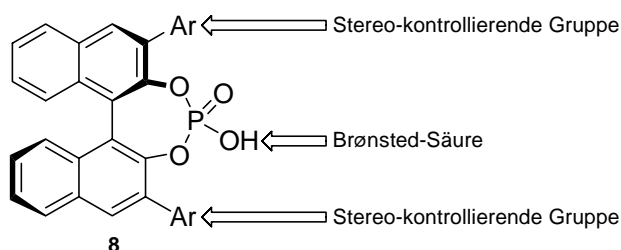


Abbildung 4-22: Chirale cyclische Phosphorsäureester **8** basierend auf (*R*)-BINOL.^[123]

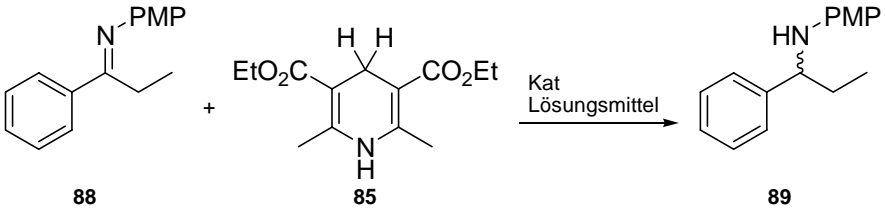
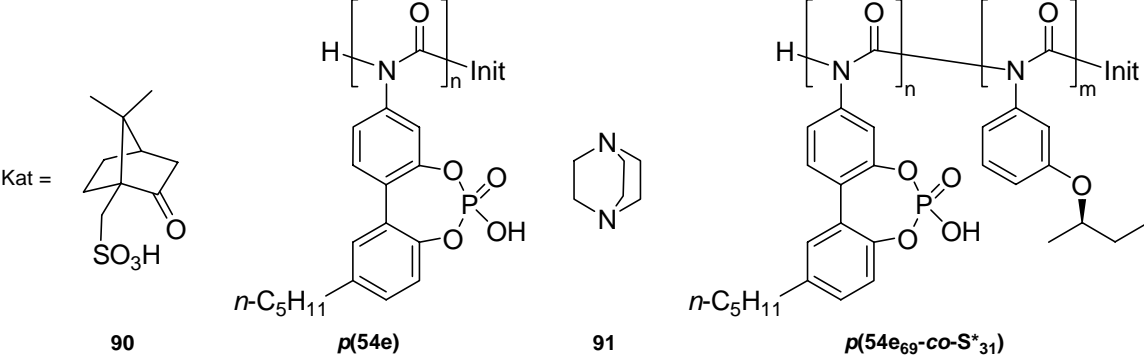
Die cyclischen Phosphorsäureester **8** können eine Reihe von interessanten Prozessen katalysieren, von denen aber die nukleophilen Additionen an Imine die bemerkenswertesten sind.^[148]

4.3.3.2 Katalyseversuche

Die Polymere **p(54e)** und **p(54e₆₉-co-S*₃₁)** wurden als Organokatalysatoren in der Brønsted-Säuren-katalysierten Reduktion von *N*-(1-Phenyl-propyliden)-*p*-anisidin **88** unter Verwendung von Hantzsch-1,4-dihydropyridin **85** als stöchiometrische Wasserstoffquelle eingesetzt. Die Testreaktionen wurden in Anlehnung an eine

Vorschrift von Rueping *et al.*^[105] durchgeführt. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4-8 aufgelistet.

Tabelle 4-8: Reduktion von Imin **88** mit Hantzsch-1,4-dihydropyridin **85** durch Brønsted-Säure-katalysierte Transfer-Hydrierung.^[a]

							
							
#	Kat	Äq.	Lösungsmittel	t [h]	T[°C]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	--	--	Benzol	2	85	0	--
2	<i>rac</i> -CSA 90	0.12	Benzol	2	65	71 ^[b]	--
3	p(54e)	0.10	Benzol	2	85	73	--
4	DABCO 91	0.10	Benzol	2	75	0	--
5	H ₃ PO ₄	0.14	Benzol	2	85	33	--
6	p(54e)	0.10	Benzol	20	20	13	--
7	p(54e)	0.09	Benzotrifluorid	20	20	23	--
8	p(54e₆₉-co-S*₃₁)	0.08	Benzol	2	85	62	0

^[a] Die Katalysen wurden nach AAV 6.9.3 durchgeführt. ^[b] Literaturausbeute:^[105] 79%.

Zunächst konnten die Literaturangaben bestätigt werden: Die Katalyse verlief tatsächlich ohne Hintergrund-Reaktion ab (Tabelle 4-8, #1) und eine Brønsted-Säure wie Camphersulfonsäure (CSA) **90** katalysierte die Reduktion deutlich (Tabelle 4-8, #2). Anschließend wurde das racemische Homopolymer **p(54e)** als Katalysator eingesetzt und erfreulicherweise stellte es sich auch als katalytisch aktiv heraus (Tabelle 4-8, #3). Um sicherzugehen, dass nicht Spuren von Verunreinigungen aus der Phosphorylierungsreaktion (vgl. Schema 4-9) wie DABCO oder Phosphorsäure für die Aktivität verantwortlich waren, wurden auch deren Fähigkeiten als Katalysator untersucht. Bei der Verwendung von DABCO **91** (Tabelle 4-8, #4) ergab sich erwartungsgemäß gar kein Umsatz, während Phosphorsäure nur in geringem Ausmaß aktiv war (Tabelle 4-8, #5).

Damit handelt es sich bei dem Polymer ***p*(54e)** um die erste polymere Phosphorsäure, die auf einem löslichen stereoregulären Polymer basiert, und eine Reaktion mit guter Ausbeute katalysiert.^[153] Während dieses racemische Homopolymer ***p*(54e)** nur ein optisch inaktives Produkt liefern konnte, wurde gehofft, dass das Copolymer ***p*(54e₆₉-co-S*₃₁)** eine Enantioselektion bewirkt. Hierzu wurde zunächst untersucht, inwieweit die Reaktion auch bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann. Das Homopolymer lieferte bei Raumtemperatur nur eine sehr niedrige Ausbeute (Tabelle 4-8, #6), da Lösungsprobleme auftraten. Auch durch Wechsel des Lösungsmittels auf Benzotrifluorid konnte der Umsatz nicht wesentlich gesteigert werden (Tabelle 4-8, #7). Deshalb entschied man sich, das Copolymer ***p*(54e₆₉-co-S*₃₁)** doch bei höherer Temperatur einzusetzen. Obwohl auch bei dem Copolymer eine deutliche katalytische Aktivität erkennbar war, kam es zu keiner Enantiodifferenzierung (Tabelle 4-8, #8). Dies lag vermutlich an der wenig ausgeprägten Einhändigkeit des Polymers ***p*(54e₆₉-co-S*₃₁)**, die sich in einem niedrigen Drehwert und im CD-Spektrum (vgl. Abbildung 4-17) bereits äußerte.

Fazit

Aus den Katalyseexperimenten lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die bisher getesteten Polyisocyanate keine Enantioselektivität aufwiesen. Die Vermutung, dass die ungünstigen stereochemischen Eigenschaften der Polymere zu schlechten Katalyseergebnissen führen könnten, wurde somit bestätigt. Es wurde deshalb auch jeweils nur ein Copolymer mit einem bestimmten Sergeant-Gehalt und nur Polymere aus linearen Monomeren getestet. Auf weitere Katalysetestes wurde zunächst verzichtet, bis die Ursache für die ungewöhnlichen chiroptischen Eigenschaften der Polymere geklärt ist.

Möglicherweise sind die beobachteten geringen Enantioselektivitäten eine Konsequenz kontraproduktiver Wechselwirkungen der verschiedenen Chiralitätselemente in diesen Polymeren. Damit ist aber auch die Untersuchung und Optimierung von Katalysereaktionen erschwert, da die Quelle der asymmetrischen Induktion nicht eindeutig identifiziert werden kann. Gerade dies ist aber für ein rationales Katalysatordesign erstrebenswert. Um eventuell eine Katalysoptimierung zu erzielen, musste deshalb noch einmal untersucht werden, was die Ursache des abnormen stereochemischen Verhaltens der Polymere ist.

4.4 Stereochemische Gesamtbetrachtung und Schlussfolgerungen

Im Kapitel 4.2 wurde die Herstellung von verschiedenen Polyisocyanat-Copolymeren (wie z. B. *p*(55e-co-S*) oder *p*(53e-co-S*)) aus *tropos*-Biarylsubstituierten Monomeren und dem chiralen Isocyanat S* beschrieben und deren optische Eigenschaften ermittelt. Diese unterschieden sich stark von den Merkmalen der Copolymere *p*(45-co-S*), die aus einem strukturell ähnlichen, phenolischen Isocyanat-Monomer^[97] (ohne Biaryl-Achse) und dem gleichen Sergeant S* zusammengesetzt waren (Abbildung 4-23).

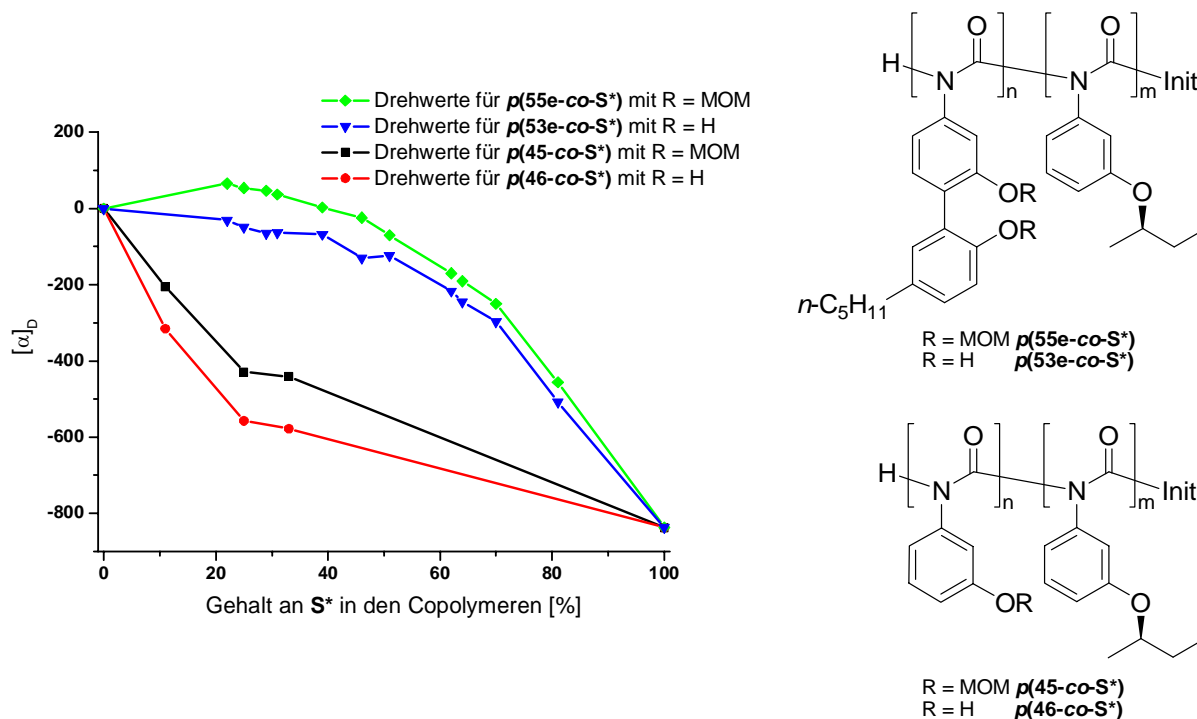


Abbildung 4-23: Gegenüberstellung der Drehwerte der *tropos*-Biarylsubstituierten Copolymere *p*(55e/53e-co-S*) und der phenolischen Copolymere *p*(45/46-co-S*) in THF bei verschiedenen Anteilen von S*.

Die phenolischen Copolymere *p*(45-co-S*) enthielten neben der Zentrochiralität des Sergeants – einer festen stereogenen Einheit – auch ein dynamisches stereogenes Fragment (das helikale Rückgrat) und zeigten im Drehwert-Diagramm ein deutliches „Sergeant & Soldier“-Verhalten (vgl. Abbildung 4-23). Im Gegensatz zu diesen Polymeren handelt es sich bei den Biaryl-substituierten Polyisocyanaten um Systeme, welche außer dem fixen zentrochiralen Element noch *zwei* dynamische stereogene Fragmente (das helikale Rückgrat und die *tropos*-Biarylachse) aufweisen. Deshalb soll nun im Gesamtüberblick geklärt werden, wie die veränderten Eigenschaften dieser

neuen biphenolischen Polyisocyanate zustande kommen könnten und welche Rolle die *tropos*-Biarylachse dabei möglicherweise spielt.

In der Literatur existieren bisher nur sehr wenige Studien über das chiroptische Verhalten eines beliebigen helikalen Polymers mit Biphenyl-Einheiten in der Seitengruppe. Beispiele für derartige Polymere sind in Abbildung 4-24 gezeigt.

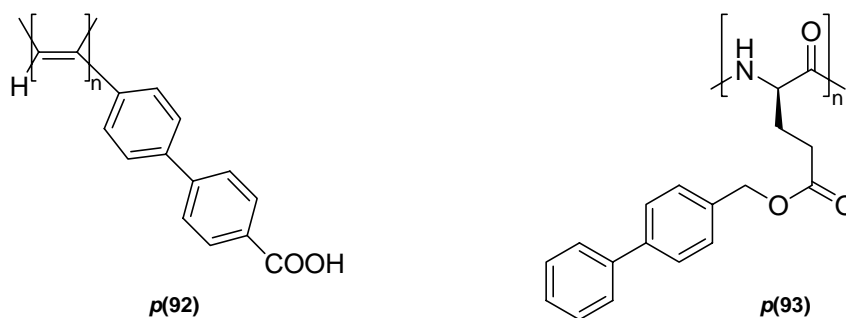


Abbildung 4-24: Beispiele für Polymere mit Biaryl-haltigen Seitengruppen.^[154, 155]

Yashima *et al.*^[154] stellten das Polyacetylen **p(92)** mit einer dynamischen axialen Carboxybiphenyl-Seitengruppe her und komplexierten dieses Polymer mit chiralen Aminen oder Aminoalkoholen. Ihre Ergebnisse zeigten, dass dabei sowohl im Polymerrückgrat als auch in der Biphenylseitengruppe eine einheitliche Vorzugskonformation simultan induziert wurde. Demgegenüber betrachteten Green *et al.*^[155, 156] *para*-substituierte Biphenylmethylester der Poly(L-glutaminsäure) **p(93)**. Aus CD-spektroskopischen Untersuchungen dieses Polymers entnahmen sie, dass das Polypeptidrückgrat in einer α -helikalen Überstruktur vorliegt. Des Weiteren detektierten sie eine starke CD-Absorption bei circa 260 nm, die sie auf ein verdrilltes Biphenylchromophor zurückführten. Dieses CD-Signal verschwand, wenn das helikale Polypeptidrückgrat durch einen Wechsel in die Knäuel-Konformation zerstört wurde. Die eingenommene Vorzugskonformation der Biphenyleinheit ist damit nachweislich eine Konsequenz aus der Wechselwirkung mit der helikalen Hauptkette und wurde nicht vom Kohlenstoff-Stereozentrum induziert. Dieses Beispiel deutet klar darauf hin, dass in einem helikal-chiralen Polymer eine dynamische axiale Chiralität in der Seitenkette durch das Rückgrat beeinflusst werden kann. Auf dem Gebiet der Poly(arylisocyanate) ist außer den Arbeiten von Zentel *et al.*^[32, 114] hierzu jedoch wenig bekannt.

Betrachtet man die chiroptischen Befunde (den Verlauf der CD-Spektren und die Drehwerte) der in dieser Arbeit beschriebenen Biaryl-substituierten Polyisocyanate

(vgl. Kapitel 4.2), so scheint bei allen Polymeren die erwartete Wechselwirkung zwischen Sergeant und Polymerrückgrat gestört zu sein. Dies gilt insbesondere für kleine Sergeantanteile (und damit großen Anteilen an *tropos*-Biaryl-Einheiten). Zudem deuten eine starke Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit darauf hin, dass eine zusätzliche Anfälligkeit der helikalen Überstruktur gegenüber externen Stimuli besteht. Auf Grund der vorausgegangenen Beobachtungen wurde geschlussfolgert, dass insgesamt drei Faktoren Einfluss auf die helikale Integrität von Biaryl-substituierten Polyisocyanat-Copolymeren haben. Dies sind:

1. der Sergeant-Gehalt (interner Einfluss);
2. das Lösungsmittel (externer Einfluss);
3. die Temperatur (externer Einfluss).

Im Folgenden wird dargelegt, wie diese drei Parameter die hergestellten Copolymere beeinflussen und welche Wirkung dabei die inhärent chirale Biphenol-Seitengruppe auf das Polyisocyanat-Rückgrat möglicherweise hat.

Einfluss des Sergeant-Gehalts:

In der Abbildung 4-10 aus Kapitel 4.2.6 bzw. in Abbildung 4-23 wird der Sergeant-Gehalt des Copolymers $p(55e-co-S^*)$ gegen dessen Drehwert aufgetragen. Das Diagramm zeigt, dass der Drehwert des Polymers mit steigendem Sergeant-Gehalt nur allmählich und langsamer als linear zunimmt. Es liegt demnach nicht das erwartete „Sergeant & Soldier“-Verhalten (vgl. Abbildung 2-9, Kapitel 2.3.2.1) vor. Das Copolymer $p(55e-co-S^*)$ enthält mehrere Chiralitätselemente: das helikale Polymer-Rückgrat und in den Seitengruppen den zentrochiralen Sergeant und die potentiell stereogene *tropos*-Biarylachse. Diese drei Bestandteile können miteinander wechselwirken und sich gegenseitig beeinflussen. Die dabei auftretenden Effekte wurden mit CD-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigten sich ausgeprägte Cotton-Effekte sowohl für das Polymerrückgrat als auch für die *tropos*-Biaryl-Seitengruppe, z. B. im CD-Spektrum des Copolymers $p(55e_{54}-co-S^*_{46})$ (Abbildung 4-25).

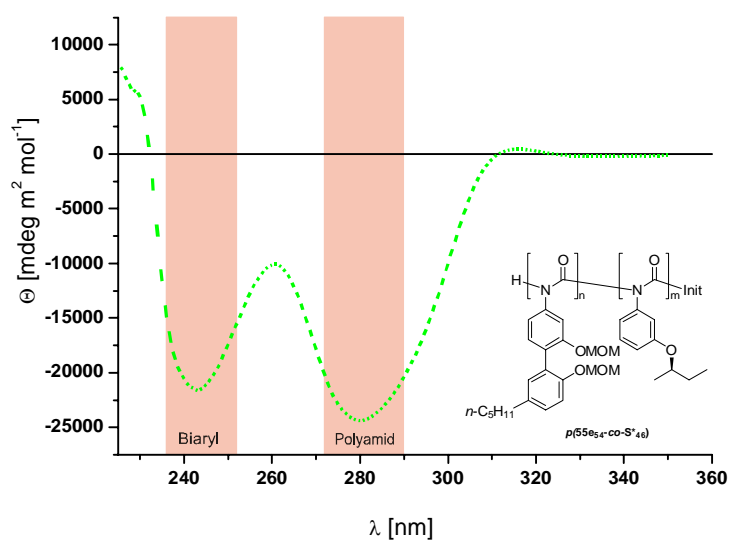


Abbildung 4-25: CD-Spektrum des Copolymers $p(55e_{54}-co-S^*_{46})$ in DCM bei 20°C.

Für die Beobachtung des Cotton-Effekts der Biaryl-Seitengruppe bei 243 nm musste diese eine chirale Vorzugskonformation eingenommen haben. Diese chirale Vorzugskonformation kann nun durch die Zentrochiralität des Sergeants und/oder die helikale Chiralität des Polymerrückgrats hervorgerufen worden sein. Daher ist anzunehmen, dass drei mögliche Szenarien der Beziehungen zwischen diesen drei stereogenen Elementen vorliegen (Abbildung 4-26).

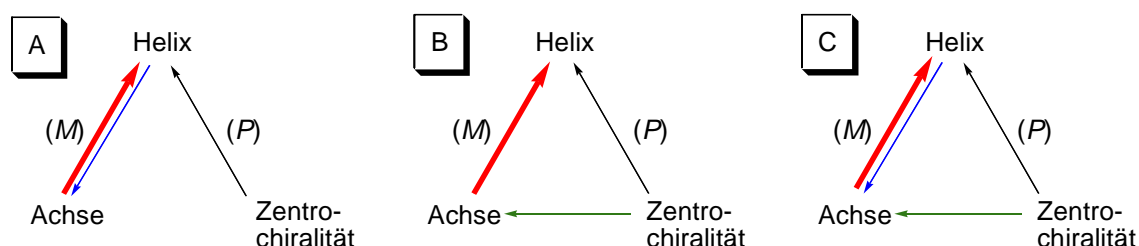
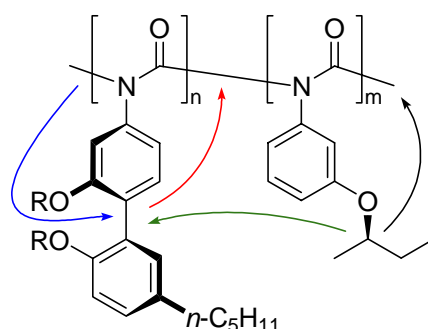


Abbildung 4-26: Mögliche Szenarien für das Zusammenwirken von helikaler, axialer und zentraler Chiralität in den vorliegenden Polymersystemen. (Die Pfeilstärken codieren für die angenommene Stärke des Einflusses; blau: Einfluss des helikalen Rückgrats, rot: Einfluss der *tropos*-Biarylachse, grün: Einfluss des zentrochiralen Sergeants auf die Achse; schwarz: Einfluss des zentrochiralen Sergeants auf die Helix. Da nicht bekannt ist, welche Helixgängigkeit der Sergeant induziert, wurde willkürlich ein Helix-Stereodeskriptor (hier: *(P)*) festgelegt).

Im ersten Fall (A, Abbildung 4-26) beeinflusst die Zentrochiralität des Sergeants direkt den Helixdrehsinn des Polymer-Rückgrats (das erwartete Verhalten) und die bevorzugte Konformation der chiralen Achse nur indirekt, nämlich über die so induzierte, uniform konfigurierte Helix. Die beobachtete, mangelnde Kontrolle der Helixgängigkeit durch den Sergeant könnte nun durch eine kontraproduktive Wechselwirkung der induzierten chiralen Achsen zustande kommen. Diese induzieren eine bestimmte Gängigkeit in der Helix, die aber entgegengesetzt ist zu der, die durch den Sergeant favorisiert wird. Die chiralen Achsen und der Sergeant konkurrieren demzufolge darum, „wer von beiden seinen bevorzugten Drehsinn in der Helix durchsetzen kann.“ Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass die Einwirkung der chiralen Achse auf die Helix zumindest teilweise den Effekt der Zentrochiralität des Sergeants kompensiert (vgl. Abbildung 4-10, Kapitel 4.2.6). Dies erklärt, warum im Copolymer ***p*(55e-co-S*)** im Gegensatz zu dem Poly(alkylisocyanat) ***p*(28-co-(R)-15)** aus Abbildung 2-9 (vgl. Kapitel 2.3.2.1) niemals eine überproportionale Zunahme der Drehwerte in Abhängigkeit vom Sergeant-Gehalt festgestellt wurde. Über die Größe des Einflusses der Helix auf die

Achse im Vergleich zur Größe des Sergeant-Einflusses auf die Helix kann keine Aussage gemacht werden.

Im zweiten Fall (B, Abbildung 4-26) induziert die Zentrochiralität des Sergeants direkt sowohl den Helixdrehsinn des Rückgrats als auch die bevorzugte Konformation der chiralen Achsen. Allerdings wirkt in diesem Szenario B das helikale Rückgrat in keiner Weise auf die Achse ein. Die von einem benachbarten Sergeant ausgelöste Vorzugskonformation in der Biaryleinheit könnte theoretisch die gleiche Helixgängigkeit im Polymerrückgrat herbeiführen wie das zentrochirale Element. Achse und Sergeant würden dann zusammen einen großen Überschuss einer Helixgängigkeit in der Hauptkette induzieren. Dies entspricht aber nicht den beobachteten Befunden. Deshalb verursacht also die Biaryl-Achse auch im Szenario B eine bestimmte Gängigkeit in der Polymerhauptkette, die entgegengesetzt ist zu der vom Sergeant favorisierten.

Der dritte Fall (C, Abbildung 4-26) stellt eine Kombination der Effekte der beiden Szenarien A und B dar. Der Sergeant induziert sowohl eine bestimmte Helixkonformation als auch eine chirale Achse. Gleichzeitig können die Achse und das helikale Rückgrat miteinander wechselwirken. Allerdings muss diese Interaktion wiederum dazu führen, dass durch die Achse eine andere Helixgängigkeit in der Hauptkette angeregt wird als durch die zentrochirale Einheit. Auch im Szenario C werden keine Aussagen über die Stärke des Sergeant- oder des Helix-Einflusses auf die Achse gemacht. Ist die Beeinflussung der Achse durch die Zentrochiralität nur schwach ausgeprägt, resultiert im Grenzfall das Modell A daraus. Ist die Einwirkung des helikalen Fragments auf die Achse nur sehr gering, geht das Szenario C in den Fall B über.

In jedem Szenario wirken die zentrochirale Einheit und die Achse kontraproduktiv auf das flexible helikale Rückgrat ein und verstärken damit vermutlich die bereits vorhandenen dynamischen Fluktuationen.

Um herauszufinden, welcher Sachverhalt vorliegt, wurde geprüft, ob der Sergeant direkten Einfluss auf die *tropos*-Achsen hat. Dazu wurde ein Teil des Polyisocyanat-Copolymers $p(55e_{30}-co-S^*_{70})$ zu Trimeren abgebaut (vgl. Schema 4-4, Kapitel 4.2) und die CD-Spektren des Trimerengemisches mit denen des Polyisocyanat-Copolymers $p(55e_{30}-co-S^*_{70})$ verglichen. Diese Vorgehensweise orientierte sich an Zentel *et al.*,^[32, 114] die auf diese Weise eine ähnliche Situation analysierten. Sie beruht

auf folgender Überlegung: Die Trimere dienen als niedermolekulare Modellsysteme, in denen zwar die helikale Struktur zerstört ist, die direkte Wechselwirkung zwischen dem Biaryl-Fragment und dem zentrochiralen Sergeant ist aber noch möglich und sollte ähnlich sein wie im Copolymer. Wenn das zentrochirale Fragment und die Biaryl-Einheit direkt miteinander über den Raum wechselwirkten, dann sollte im CD-Spektrum der Trimere eine Bande im Bereich von 235–245 nm erscheinen, die typisch für ein Biarylchromophor ist. Jedoch wurde bei diesen Wellenlängen keine Absorption detektiert, wie die Abbildung 4-27 zeigt.

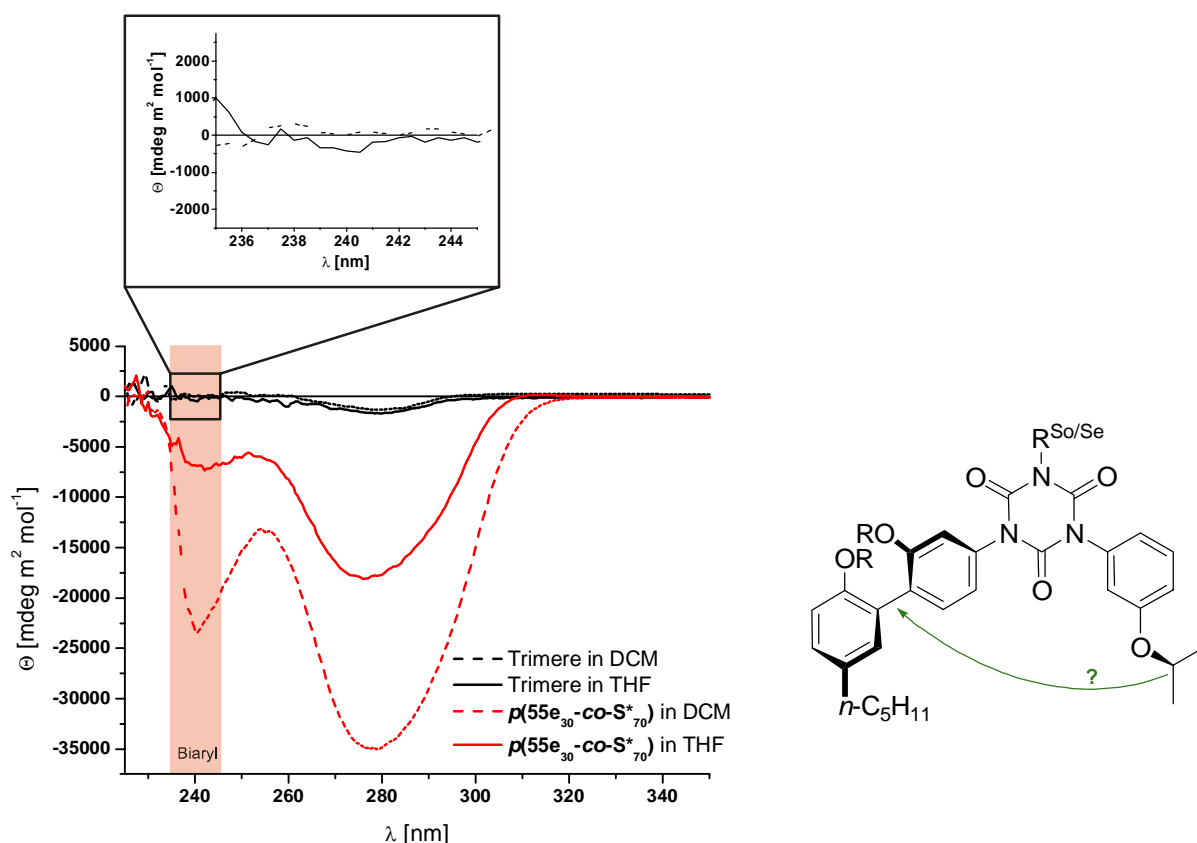


Abbildung 4-27: Links: CD-Spektren des Polymers $p(55e_{30}\text{-co-S}^*_{70})$ und des Trimerengemisches mit einer vergrößerten Ansicht des Bereichs der Biarylabsorption; Rechts: eine Trimerstruktur mit $R = \text{MOM}$; $R^{\text{So/Se}}$ = Seitengruppe Soldat/Sergeant.

Dies bedeutet, dass in den Trimeren keine durch den Sergeant induzierten Biaryl-Vorzugsachsen vorkommen. Diese Beobachtung ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die chirale Induktion der Biarylachsen im Polymer mehrheitlich über den indirekten Weg (Szenario A, Abbildung 4-26) und damit über das helikale Rückgrat erfolgte. Die beiden anderen Möglichkeiten (Szenario B oder C, Abbildung 4-26) werden damit unwahrscheinlich.

Die bisher angestellten Überlegungen beruhten auf den chiroptischen Eigenschaften des Copolymers **p(55e-co-S*)**. Doch auch bei dem in Abbildung 4-28 gezeigten Polydiol **p(53e-co-S*)** und dem Copolymer **p(55d-co-S*)** trat das von der Norm eines „Sergeant & Soldier“-Polymers abweichende Verhalten in der Korrelation zwischen Drehwert und Sergeant-Gehalt sowohl in THF als auch in DCM auf (vgl. Abbildung 4-7, Kapitel 4.2.5 und Abbildung 4-13, Kapitel 4.2.7).

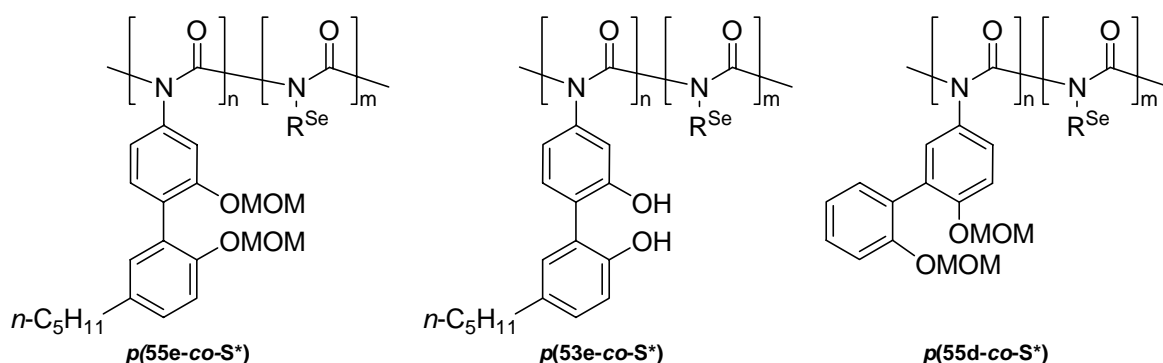


Abbildung 4-28: Copolymere, bei denen deutliche Abweichungen vom „Sergeant & Soldier“-Verhalten auftraten ($R^{\text{Se}} = 3-[(R)-1\text{-sec-Butoxy}]\text{-phenyl}$).

Somit muss auch bei diesen Polymeren die oben beschriebene Art der Wechselwirkung zwischen Helix, induzierter Achse und Sergeant vorliegen. Da der Effekt sowohl bei Copolymeren aus 4-Isocyanatobiphenolen als auch bei solchen aus 5-Isocyanatobiphenolen auftrat, hat das Substitutionsmuster des achiralen Monomers keinen wesentlichen Effekt auf das Zusammenspiel von helikalem Polymerrückgrat und *tropos*-Biaryl-Seitengruppe. Kleinere Abweichungen wurden jedoch beobachtet. So fand sich bei dem Polydiol **p(53e-co-S*)** in Abhängigkeit des Lösungsmittels keine Konformationsänderung des Polymerrückgrats und es bestand nur ein geringer Unterschied zwischen den Drehwerten (vgl. Abbildung 4-13, Kapitel 4.2.7). Somit ist das helikale Rückgrat des Polydiols **p(53e-co-S*)** weniger sensitiv gegenüber Lösungsmittel-Effekten. Da Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Polydiols **p(53e-co-S*)** offensichtlich keine Rolle spielen (vgl. Deuterierungsexperiment, Abbildung 4-14, Kapitel 4.2.7), wird vermutet, dass die Biphenyl-Achsen in den Polydiolen labiler sind als in den geschützten Polymeren **p(55d-co-S*)**. Dies entspricht Beobachtungen an niedermolekularen Substanzen, in denen die freie Drehbarkeit um die Biarylachse abhängig vom sterischen Anspruch der 2,2'-Substituenten ist.^[157]

Für das Phosphorsäurederivat $p(54e_{69}-co-S^*_{31})$ (siehe Abbildung 4-29) wurde nur ein sehr kleiner Drehwert ermittelt und im CD-Spektrum war keine Absorption detektierbar (vgl. Abbildung 4-17, Kapitel 4.2.8). Das Fehlen eines CD-Signals für das Polyamidrückgrat wurde als Hinweis darauf gewertet, dass in der Polymerhauptkette keine Helixgängigkeit überwiegt. Auch diese Gegebenheit war wohl eine Konsequenz aus den oben beschriebenen Zusammenhängen. Vermutlich konnte das Rückgrat des Polymers $p(54e_{69}-co-S^*_{31})$ keine Vorzugskonformation in den Phosphor-substituierten Seitengruppen induzieren, weil diese Biaryl-Fragmente nicht mehr frei drehbar, sondern nahezu fest eingefroren waren. Zudem erfolgte diese Fixierung der Biarylachsen beim Übergang vom dynamischen Edukt $p(53e_{69}-co-S^*_{31})$ in das Produktpolymer $p(54e_{69}-co-S^*_{31})$ nicht in einer bestimmten, sondern in beliebig vielen Konformationen. Als Folge dieser in vielen Konformationen fixierten Biarylseitenketten entstand dann durch die Wechselwirkung der Biaryl-Seitengruppen und der Helix ein achirales Polymer-Rückgrat.

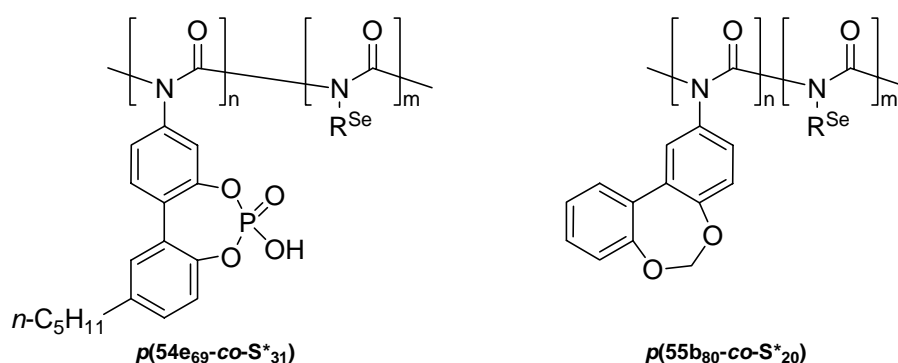


Abbildung 4-29: Polyisocyanat-Copolymere mit rotationsgehminderter Biaryl-Seitengruppe ($R^{Se} = 3-[(R)-1-sec\text{-Butoxy}]\text{-phenyl}$).

Ein ähnliches Verhalten trat bei dem Copolymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ (vgl. Abbildung 4-29) mit der tricyclischen Seitengruppe in gewinkelter Position auf. Hier lagen wohl ebenfalls fixierte Achsen vor, bei denen die Konformationen aR und aS gleich populiert waren, was sich negativ auf die Einhändigkeit der helikalen Konformation dieser Polymere auswirkte und zu einer racemischen Situation führte (vgl. Abbildung 4-4, Kapitel 4.2.3). Auch in diesem Beispiel zeigte sich, dass die Rückkopplung der axial-chiralen Seitengruppen einen größeren Einfluss auf den Drehsinn der Helix haben musste als der kleine Anteil an zentrochiralem Sergeant. Dieser Effekt lag somit unabhängig davon vor, in welcher Position die Seitengruppe an der Polymerhauptkette angebracht war. Insgesamt bedeutet dies, dass die

Wechselwirkung zwischen axial-chiraler Seitengruppe und Hauptkette unter Umständen die Konformation des gesamten Polymers bestimmen kann.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass sowohl die Polymere *p*(55e-co-S*), *p*(53e-co-S*) und *p*(54e-co-S*) mit linearen Seitengruppen als auch die Polymere *p*(55d-co-S*) und *p*(55b-co-S*) mit gewinkelten Seitengruppen sich durch neuartige Eigenschaften auszeichneten, die der Wirkung der Biaryl-Einheit zugeschrieben werden konnten. Diese wurde allerdings erst durch eine indirekte Wechselwirkung über die Helix durch das zentrochirale Element aktiviert. Wenn nur geringe Mengen an Sergeant vorhanden waren, kompensierten die Achsen dessen chirale Induktion und es kam zu keiner ausgeprägten Vorzugskonformation in der dynamischen Helix. Durch Erhöhen des Sergeant-Gehalts reduzierte sich der Einfluss der Achsen auf die Polymerhauptkette, was zu einer Rückgrat-Konformation führte, die durch die Zentrochiralität bestimmt wurde. Je mehr Sergeant-Anteile in einem Copolymer vorhanden waren, desto eher ähnelten die optischen Eigenschaften dem erwarteten Verhalten.

Das aufgestellte Modell für das Zustandekommen der beschriebenen chiroptischen Eigenschaften (vgl. Abbildung 4-26) verdeutlicht, dass eine „mismatched“-Situation bezüglich der Induktion der helikalen Überstruktur vorliegt, ausgelöst durch den Sergeant und die angeregte Vorzugskonformation in den Biarylachsen. Würde das Enantiomer des Sergeants *ent*-S* eingesetzt werden, könnte dadurch die „mismatched“-Situation jedoch nicht korrigiert werden, da sich *alle* Effekte umdrehen würden. Somit würde nur eine enantiomorphe Situation geschaffen werden.

Einfluss des Lösungsmittels:

Alle CD-Spektren und Drehwerte wurden (mit Ausnahme für die Polymere *p*(54e) und *p*(54e-co-S*)) in den Lösungsmitteln THF und DCM aufgenommen. Während die beiden Polydiole *p*(53e-co-S*) und *p*(53f-co-S*) lösungsmittelunabhängige optische Aktivitäten zeigten, waren die chiroptischen Eigenschaften aller Hydroxy-geschützten Copolymere (*p*(55b-co-S*), *p*(55c-co-S*), *p*(55d-co-S*), *p*(55e-co-S*) und *p*(55f-co-S*)) äußerst lösungsmittlempfindlich.

Wie in Abbildung 4-30 gezeigt, ändert der Verlauf der CD-Absorption des Polymers *p*(55e₇₈-co-S*₂₂) beim Übergang von THF nach DCM sein Vorzeichen, was bedeutet, dass das Polymer einer lösungsmittelabhängigen Helixinversion unterlag.

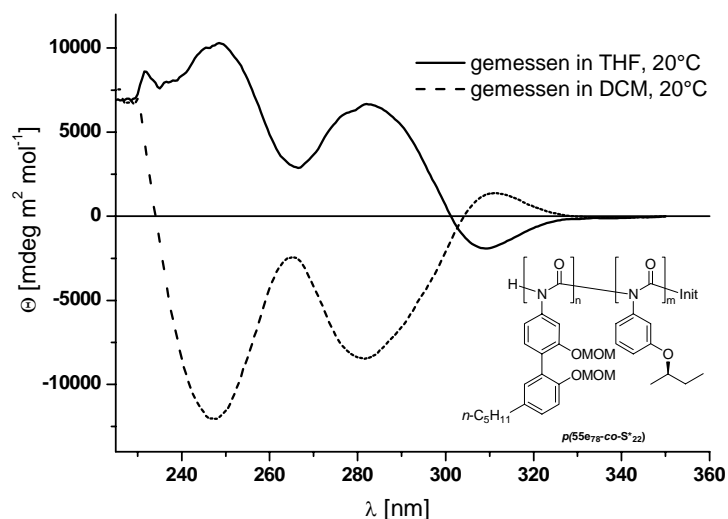


Abbildung 4-30: Lösungsmittel-induzierte Helixinversion im Copolymer $p(55e_{78}-co-S^*_{22})$.

Ein ähnliches Verhalten lag bei dem Polymer $p(55f_{61}-co-S^*_{39})$ vor. Auf Grund der Tatsache, dass die Polaritäten und Dipolmomente von THF^[158] und DCM^[159] sehr ähnlich sind, ist es zunächst nicht offensichtlich, warum die Effekte der beiden Lösungsmittel auf das Polymer $p(55e_{78}-co-S^*_{22})$ so unterschiedlich sind. Doch seit den ersten Untersuchungen an Polyisocyanaten wurde festgestellt, dass Lösungsmittel einen bestimmten Einfluss auf die Polymerkonformation haben können.^[43] Dies zeigte sich besonders in den Versuchen zur chiralen Solvation, bei denen Polyisocyanate in chiralen Lösungsmitteln einen induzierten Circular dichroismus zeigen, wobei sich die Intensität und sogar das Vorzeichen des CD-Signals bereits bei kleinen Variationen der Lösungsmittelstruktur veränderte.^[69] Eine starke Abhängigkeit durch externe achirale Lösungsmittel-Stimulation (einschließlich Helixinversion) wurde schon bei vielen anderen Polyisocyanaten^[77, 85, 91] oder anderen dynamischen helikalen Polymeren^[160, 161] beobachtet. In der Vergangenheit wurde angenommen, dass spezifische Wechselwirkungen zwischen halogenierten Lösungsmitteln wie Chloroform und dem Harnstoff-artigen Polyisocyanat-Rückgrat Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstehen könnten (Abbildung 4-31).^[73]

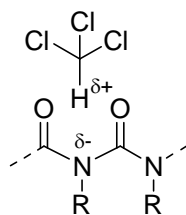


Abbildung 4-31: Mögliche Interaktion zwischen Chloroform und einem Polyisocyanat-Rückgrat.^[73]

Eine solche Art der Solvation könnte den Konformationsraum des Polymers einschränken. Später zeigten theoretische Studien, dass tatsächlich verschiedene Lösungsmittel und spezifische Seitengruppen stark die torsionale oder anguläre Flexibilität und damit die Persistenzlänge beeinflussen, die wiederum Auswirkungen auf die chiroptischen Eigenschaften eines Polymers hat.^[55, 61]

Cook und Green *et al.*^[65] mutmaßten, dass es theoretisch drei verschiedene Erklärungsansätze gibt, wie unterschiedliche Lösungsmittel die globale Abmessung eines Polyisocyanats durch lokale Wechselwirkungen beeinflussen können:

1. Ansatz: Das Helixrückgrat könnte in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche *Torsionswinkel* einnehmen, was zu einer Modifikation der Helixkonformation des Polymers führt.
2. Ansatz: Unterschiedliche Lösungsmittel könnten zu einem vermehrten Auftreten von *Helixumkehrpunkten* führen.
3. Ansatz: Polarere Lösungsmittel könnten zu größeren *Oszillationen* der Torsions- und Bindungswinkel entlang des Polymerrückgrats und damit zu kleineren Kettenabmessungen führen.

Cook und Green gaben allerdings zu bedenken, dass die beiden erst genannten Ursachen unwahrscheinlich sind. Denn erstens ist eine grobe Helixmodifikation energetisch ungünstig und könnte spektroskopisch detektiert werden. Zweitens ist der Abstand zwischen zwei Wendepunkten in einem durchschnittlichen Polymer (ca. 150 nm) stets um ein Vielfaches größer als die Persistenzlänge in verschiedenen Lösungsmitteln (20 bis 40 nm). Eine kleine Erhöhung der Zahl der Helixumkehrpunkte sollte deshalb die Persistenzlänge nicht beeinflussen.

Daraus schlossen sie, dass der Ursprung der Lösungsmittelabhängigkeit tatsächlich auf unterschiedlich große *Oszillationen* der Torsions- und Bindungswinkel entlang der Rückgratbindungen zurückzuführen ist. Demnach können selbst kleinste Änderungen dieser Oszillationen durch kooperative Effekte bereits einen erheblichen Einfluss auf

die Gesamtflexibilität und damit auf die Persistenzlänge haben, wie die Daten für Poly(*n*-hexylisocyanat) **p(28)** und Poly(*n*-butylisocyanat) **p(27)** in Tabelle 4-9 belegen.^[65]

Tabelle 4-9: Persistenzlängen von Poly(*n*-hexylisocyanat) **p(28)** und Poly(*n*-butylisocyanat) **p(27)** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.^[65]

Lösungsmittel	Persistenzlänge Poly(<i>n</i> -hexylisocyanat)	Persistenzlänge Poly(<i>n</i> -butylisocyanat)
	[nm]	[nm]
CCl ₄	n.b.	60 ^[46]
<i>n</i> -Hexan	42 ^[162]	n.b.
Toluol	40 ^[163]	44 ^[46]
THF	40 ^[164]	40 ^[46]
<i>n</i> -Butylchlorid	35 ^[63]	35 ^[64]
CHCl ₃	25 ^[75]	30 ^[63]
CH ₂ Cl ₂	20 ^[163]	n.b.

Der große Lösungsmittel-Einfluss auf die helikale Konformation der Polymere kann daher als eine Folge der bekannten Eigenschaften der dynamischen Polyisocyanate (kleine, lokale Konformationsänderungen entlang des gesamten Rückgrats^[46] durch *Oszillationen* der Torsions- und Bindungswinkel und daraus folgend die veränderte Ausdehnung der Polymere in unterschiedlichen Lösungsmitteln^[63]) verstanden werden.

Einfluss der Temperatur:

Die optischen Eigenschaften der Polyisocyanate sind immer auch abhängig von ihrem Molekulargewicht und der Temperatur.^[31, 55, 93] Da die Molmassen der untersuchten Polymere in derselben Größenordnung lagen, war die Temperatur eine weitere wichtige Einflussgröße. Generell gilt, dass bei niedrigeren Temperaturen die Persistenzlänge zunimmt und sich dadurch auch die optische Aktivität verstärkt. Diese steigt bei Temperaturerniedrigung an, während bei Temperaturerhöhung die chiroptischen Eigenschaften denen einer ungeordneten Überstruktur entgegen streben.

Da die Achsenkonformation der Biphenyleinheit durch die diastereomorphe Wechselwirkung mit dem helikal-chiralen Rückgrat induziert wird, konnte der Unterschied in den relativen Populationen der Achsenkonformationen durch Temperaturerniedrigung ebenfalls vergrößert werden.


Die Analyse der Polymere ergab, dass fast alle Polymere dieses erwartete Verhalten auch zeigten. Die Intensitäten der CD-Banden, die den Biarylchromophoren und dem Polyamidrückgrat zugeordnet wurden, nahmen alle mit Temperaturerniedrigung zu. Insgesamt zeigte sich allerdings, dass die Beziehung zwischen Temperatur und maximaler molarer Elliptizität des Rückgrats wieder stark abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und der Menge an enthaltenem Sergeant war (vgl. z. B. Abbildung 4-12). Eine besonders große Temperaturabhängigkeit trat bei dem Copolymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ auf, wo es in THF bei niedrigen Temperaturen zu einem immensen Anstieg an optischer Aktivität sowohl des Rückgrats als auch der Biarylgruppe kam (vgl. Abbildung 4-4). Abweichend war einzig das Verhalten des Polymers $p(55d-co-S^*)$ in DCM. Hier sank die molare Elliptizität des Polymerrückgrats bei Temperaturerniedrigung (vgl. Abbildung 4-9)!

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, bei niedrigeren Temperaturen als -10°C zu messen. Bei tieferen Temperaturen hätten vielleicht weitere interessante Effekte für die Biphenyl- oder Polymerrückgrat-Bande beobachtet werden können.

Schlussfolgerung:

Zusammenfassend kann man sagen, dass in den Biaryl-substituierten Copolymeren eine „mismatched“-Wechselwirkung zwischen zentrochiralem Sergeant und den induzierten *tropos*-Achsen eintrat, die stark vom Sergeant-Gehalt des Polymers, dem Lösungsmittel und der Temperatur abhing. Das Substitutionsmuster des achiralen Monomers hatte keinen wesentlichen Effekt auf die Beziehung zwischen Polymerrückgrat und Seitengruppe. Einerseits geben die Ergebnisse dieser Arbeit nur erste Hinweise auf die Wechselwirkung von *tropos*-Biaryl-Seitengruppe und dem dynamischen, helikalen Polymerrückgrat. Andererseits zeigen sie bereits deutlich, dass das Prinzip, laterale Seitengruppen durch ein helikales Rückgrat kontrollieren zu wollen, zwar funktioniert, allerdings in einer ungünstigen Weise.

Die Induktion eines helikal-chiralen Polymerrückgrats durch kleine Mengen eines zentrochiralen Elements ist in diesen Biaryl-substituierten Polyisocyanaten nicht ausreichend. Ebenso wenig kann die Verwendung des Sergeant-Enantiomers die vorherrschende „mismatched“-Situation beheben. Demgegenüber könnte jedoch die Verwendung eines enantiomerenreinen axial-chiralen Sergeants zum Erfolg führen. Von diesem würde erwartet, dass er eine „matched“-Situation zwischen den Achsen



und dem helikalen Rückgrat bewirken könnte, was das erwartete „Sergeant & Soldier“-Verhalten in gewohntem Ausmaß wiederherstellen würde.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Vor etwa einem Jahrzehnt wurde die asymmetrische Organokatalyse als praktischer Ansatz zur Herstellung von enantiomerenreinen Substanzen wiederentdeckt.^[5] Seitdem wurde viel Arbeit in das Design und die Anwendung von Organokatalysatoren investiert.^[4] Im Gegensatz zu den meist niedermolekularen Verbindungen, die sonst als Organokatalysatoren verwendet werden, gibt es erst sehr wenige Beispiele für den Einsatz einer helikal-chiralen, polymeren Überstruktur in der asymmetrischen Organokatalyse.^[38, 39, 42] Das Ziel dieser Arbeit war, durch Ausnutzung einer *tropos*-Biarylachse einen polymeren Organokatalysator basierend auf Polyisocyanaten zu etablieren und den Chiralitätstransfer vom helikalen Polymerrückgrat zu den *tropos*-Seitenketten zu untersuchen.

Dabei wurden folgende Ziele erreicht:

1. Ausgehend von einfachen Iodnitrophenolen und Boronsäuren wurde ein Monomergrundgerüst mit Hilfe einer Suzuki-Reaktion aufgebaut. Dabei konnten bereits die Position der Isocyanatogruppe und die Löslichkeit durch Anbringen einer *n*-Pentylgruppe variiert werden. Die sich anschließende Synthesesequenz erlaubte eine Veränderung der Biphenol-Schutzgruppe und leistete den Zugang zu Biaryl-substituierten Isocyanaten mit hoher struktureller Vielfalt. So konnten insgesamt sechs bislang literaturunbekannte Isocyanatmonomere **55a–f** hergestellt werden (Abbildung 5-1).

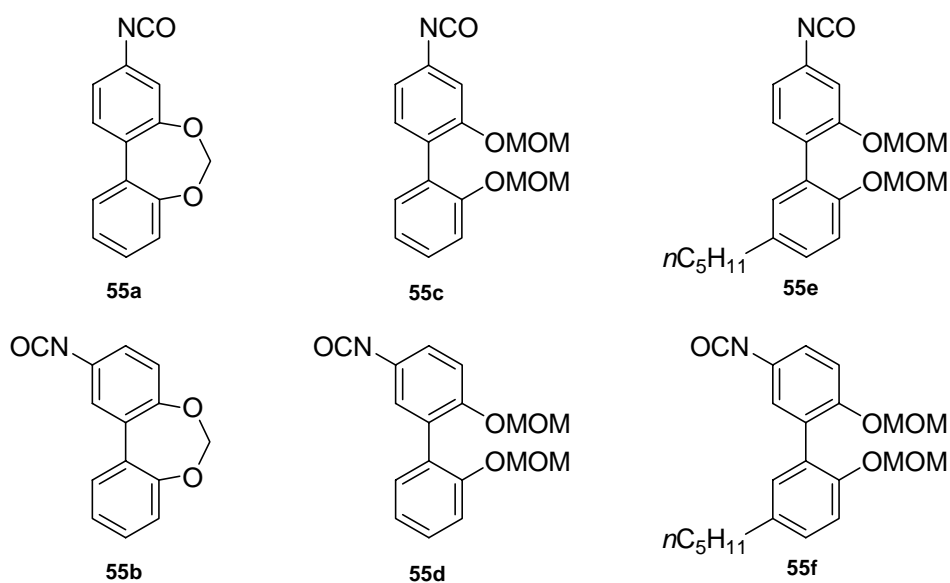
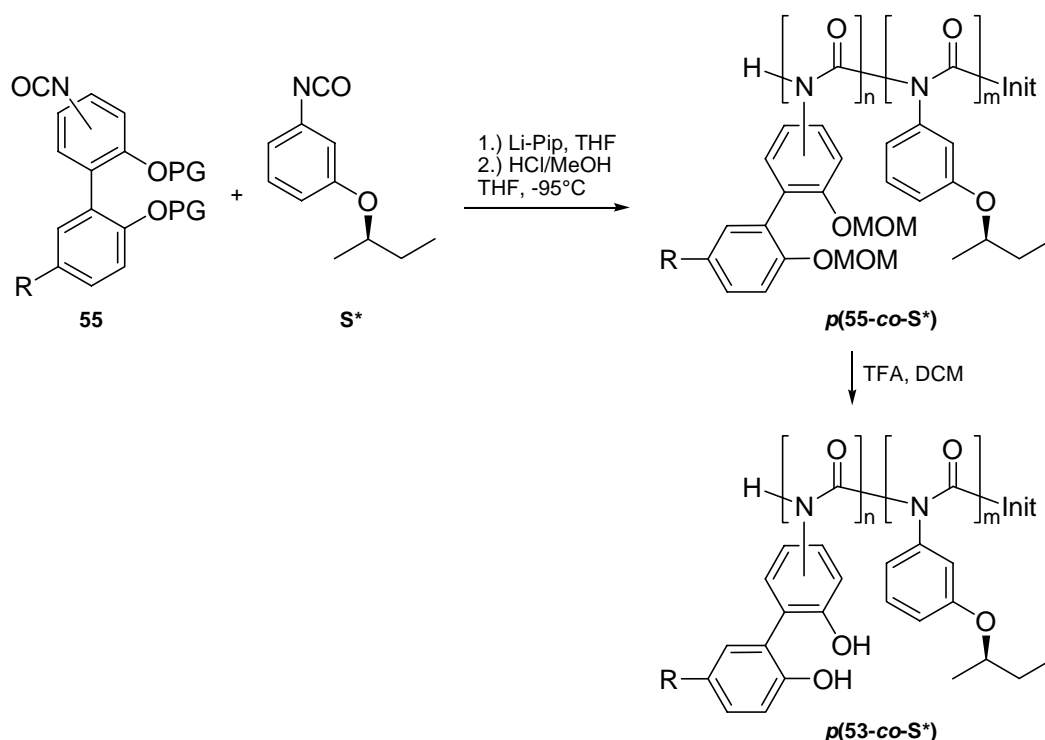


Abbildung 5-1: Nicht literaturbekannte Biaryl-substituierte Isocyanate **55a-f**.

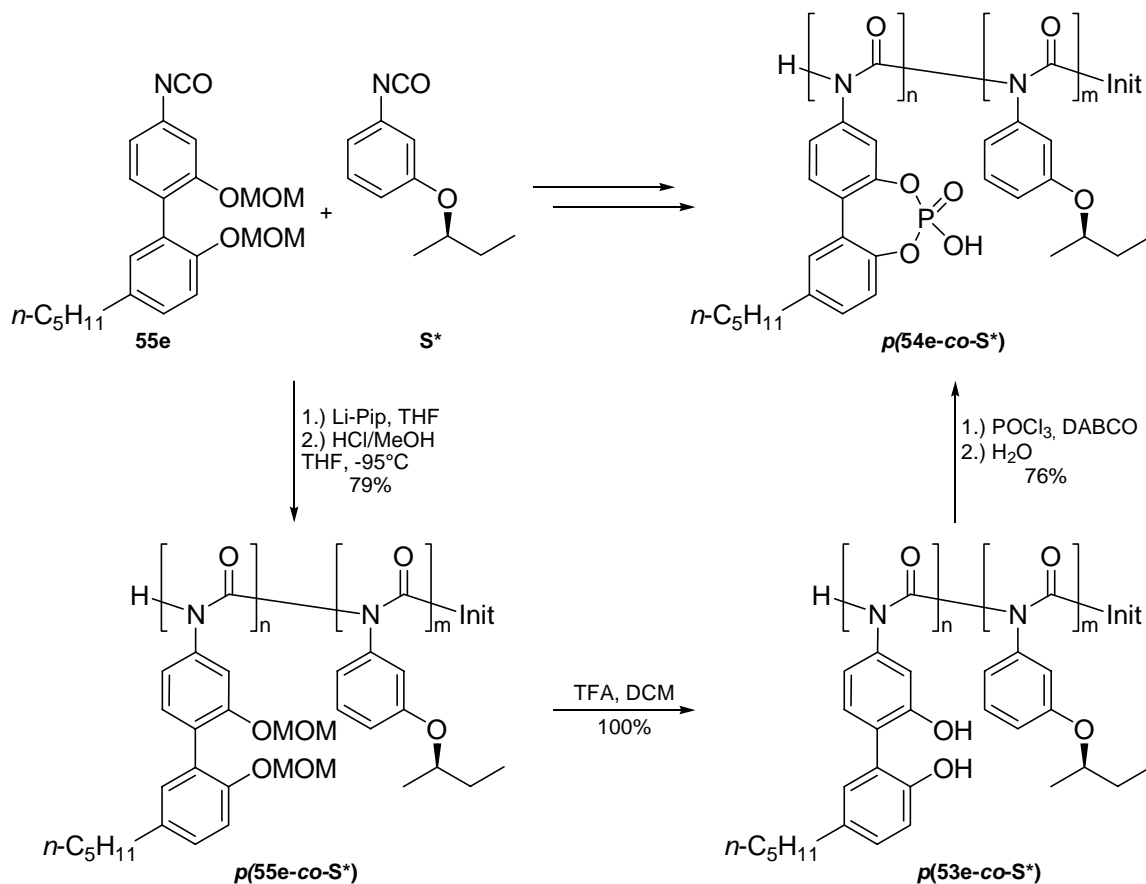
2. Von allen hergestellten Isocyanat-Monomeren **55** konnten neuartige Homopolymere $p(\mathbf{55})$ und chirale Copolymere $p(\mathbf{55-co-S^*})$ mit dem chiralen Isocyanat $\mathbf{S^*}$ durch anionische Polymerisation hergestellt werden (Schema 5-1).



Schema 5-1: Herstellung der Polymere $p(\mathbf{55-co-S^*})$ und $p(\mathbf{53-co-S^*})$.

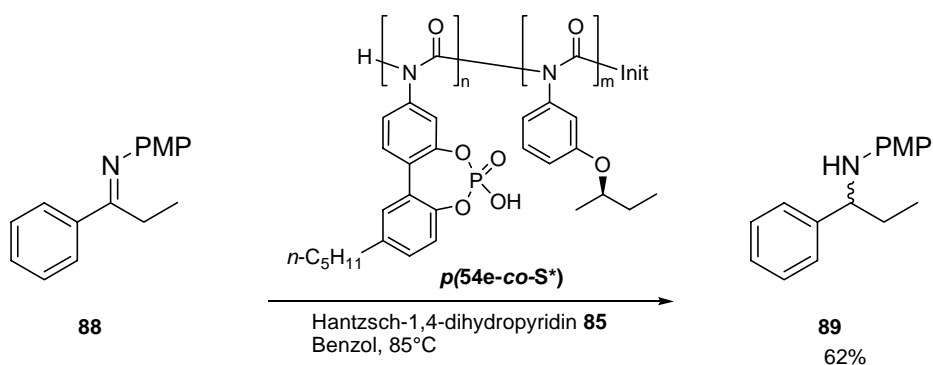
Von diesen Polymeren wurden die Hydroxy-Schutzgruppen unter Erhalt des Polymers entfernt. Aus der Gruppe der so entstandenen Polydiole $p(\mathbf{53e-co-S^*})$ waren allerdings nur noch die n -Pentyl-substituierten Polymere in organischen

Lösungsmitteln löslich. Weiterhin gelang es, ein derartiges Polydiol **p(53e-co-S*)** exemplarisch zu einem polymeren Phosphorsäure-Derivat **p(54e-co-S*)** umzusetzen (Schema 5–2).



Schema 5–2: Synthesesequenz zur Herstellung des Phosphorsäurederivats **p(54e-co-S*)**.

3. Die hergestellten löslichen Polydiole **p(53e-co-S*)** wurden als Organokatalysatoren in Hetero-Diels-Alder- und Morita-Baylis-Hillman-Reaktionen eingesetzt, führten aber nur zu geringen Umsätzen und zeigten keine Enantioselektivität. Im Gegensatz dazu konnte das polymere Phosphorsäurederivat **p(54e-co-S*)** erfolgreich als Organokatalysator bei der Hydrierung eines Imins **88** verwendet werden. Das Produkt **89** entstand mit einer guten Ausbeute von 62% (Schema 5–3). Damit ist das Polymer **p(54e-co-S*)** das erste Beispiel für ein organokatalytisch-aktives Phosphorsäurederivat, das auf einem löslichen Polymer basiert.^[153] In der Reaktion wurde allerdings keine Enantioselektivität beobachtet, was auf eine uneinheitliche Helixgängigkeit des Polymerrückgrats zurückgeführt werden konnte.



Schema 5-3: Hydrierung des Imins **88**, katalysiert durch das polymere Phosphorsäurederivat **p(54e-co-S*)**.

4. Die optischen Eigenschaften der verschiedenen Polyisocyanate wurden durch Drehwertmessungen und CD-Spektroskopie untersucht. Insbesondere mit Hilfe der CD-Spektroskopie gelang es, ein Bild für die Wechselwirkung von Zentrochiralität, *tropos*-Biarylachse und helikalem Polymerrückgrat zu entwickeln. Demnach induzieren die zentrochiralen Sergeant-Monomere **S*** eine bestimmte Helixgängigkeit in das Polymerrückgrat, die wiederum eine Vorzugskonformation in den Biarylachsen verursacht. Anders als erwartet, beeinflusste diese *tropos*-Biarylachse ebenfalls den Helixdrehsinn der Hauptkette und dies zudem in entgegengesetzter Weise zur Zentrochiralität (Abbildung 5-2)! Infolgedessen konnte kein „Sergeant & Soldier“-Effekt zustande kommen. Stattdessen kam es teilweise zur Kompensation des Einflusses des chiralen Sergeants. Die konformationellen Eigenschaften der Copolymere hingen stark von der jeweiligen Sergeant- zu Soldier-Monomerzusammensetzung ab.

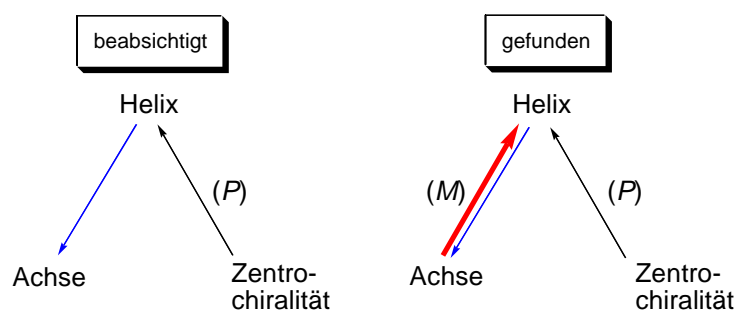


Abbildung 5-2: Beabsichtigte und gefundene Wechselwirkung von Haupt- und Seitenkette in den hergestellten Polyisocyanaten.

Außerdem stellte sich heraus, dass die helikale Konformation des Rückgrats in Lösung relativ empfindlich gegenüber externen Einflüssen (Lösungsmittel, Temperatur) ist. *Tropos*-Biaryl substituierte Polyisocyanate sind somit offensichtlich weniger steif als andere bekannte Polymere.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden somit neue, organokatalytisch aktive Polyisocyanat-Copolymere entwickelt. Als Ursache für die fehlende Enantioselektivität konnte eine kontraproduktive Wechselwirkung zwischen den zentrochiralen und den axial-chiralen Seitenketten identifiziert werden, die die Ausbildung einer einheitlichen Helixgängigkeit verhinderte. Demgegenüber wurde aber ein Verständnis für die Interaktionen der verschiedenen Chiralitätselemente von Haupt- und Seitenketten in Polyisocyanaten entwickelt. Diese neuen Kenntnisse können als Grundlage für weitere neuartige Polymere mit helikalem Rückgrat dienen.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen ergeben sich folgende Möglichkeiten, um die Idee, helikal-chirale Polymere als Organokatalysatoren zu nutzen, weiterzuentwickeln:

1. Für die Optimierung des vorgestellten Polyisocyanat-Systems, bestehend aus einer *tropos*-Biaryl-Seitenkette und einem chiralen Element, das hauptsächlich die Einhändigkeit des helikalen Rückgrats gewährleistet, bietet sich die Verwendung eines axial-chiralen Sergeants (z. B. eines *atropos*-Biarylsystems) an (vgl. Kapitel 4.4). Von diesem würde erwartet, dass er einen stärkeren Einfluss auf das Helixrückgrat hat als der zentrochirale Sergeant und dass er dadurch eine einheitliche Helixgängigkeit gegenüber der induzierten *tropos*-Achse (mit schwächeren kontraproduktiven Einfluss) durchsetzen könnte (A, Abbildung 5-3).

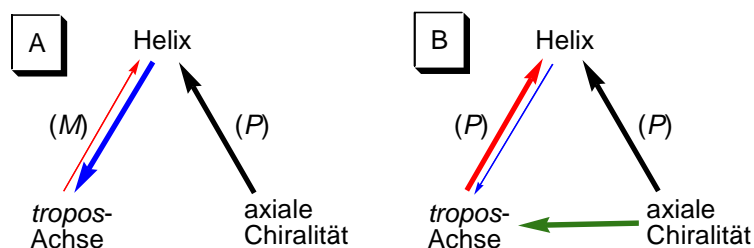
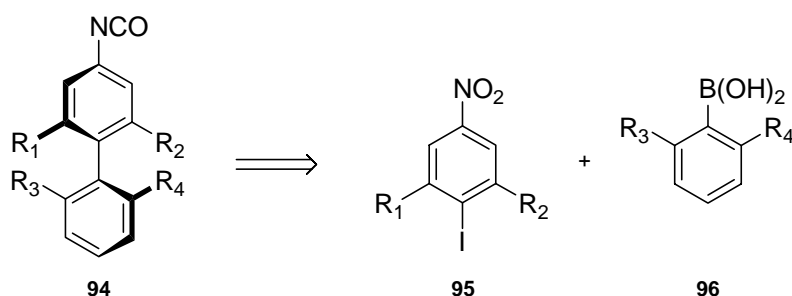


Abbildung 5-3: Mögliche Szenarien für das Zusammenwirken von helikaler und axialer Chiralität bei Verwendung eines axial-chiralen Sergeants (die Pfeilstärken codieren für die angenommene Stärke des Einflusses).

Es wäre aber auch denkbar, dass ein axial-chiraler Sergeant über den Raum eine Vorzugskonformation in den *tropos*-Achsen induzieren kann (B, Abbildung 5-3). Dies könnte eine effektive „matched“-Situation zwischen den (*a*)*tropos*-Achsen und dem helikalen Rückgrat schaffen und würde dann trotz geringster Mengen an chiralem Material zu einer hohen Induktion und damit zu einem weitgehend

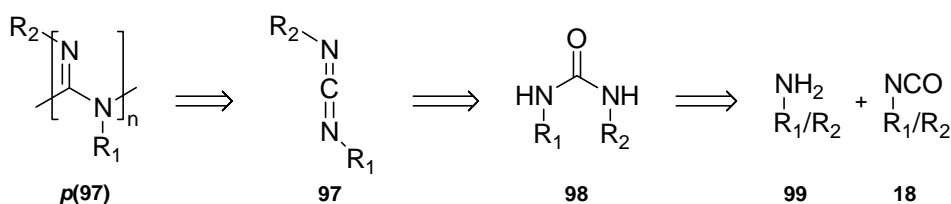
einheitlichen Polymerrückgrat führen. Im Idealfall würde die steuernde chirale Achse die gleiche Helixgängigkeit hervorrufen wie die induzierte Achse!

Ein derartiger axial-chiraler Sergeant könnte ein vierfach *ortho*-substituiertes Isocyanato-Biarylsystem **94** sein, welches zum Beispiel in einer asymmetrischen Suzuki-Kupplung aus dem entsprechenden Aryliodid **95** und der Boronsäure **96** unter Verwendung eines chiralen Palladium-Komplexes aufgebaut werden könnte (Schema 5–4).^[165] Die Herstellung einer solchen axial-chiralen, sterisch stark befrachteten Biarylverbindung ist jedoch sicher eine synthetische Herausforderung.^[101]



Schema 5–4: Retrosynthesevorschlag für ein mögliches axial-chirales Monomer **94**.

2. Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit lässt sich ableiten, dass die Verwendung von dynamischen Helices mit niedriger Helixinversionsbarriere als polymere Organokatalysatoren einige Nachteile mit sich bringt. Ihre flexible Konformation erwies sich als besonders ungeeignet bei der Einstellung einer einheitlichen Mikroumgebung an den katalytisch wirksamen Stellen. Demgegenüber scheint es vorteilhafter zu sein, wenn das helikale Polymerrückgrat konfiguratativ stabil ist.^[39] Polycarbodiimide (auch Polyguanidine genannt) weisen im Vergleich zu Polyisocyanaten generell höhere Helixinversionsbarrieren und größere Persistenzlängen auf.^[166, 167] Daher bilden sie starrere Helices aus und stellen sich als geeignete Kandidaten für die Anwendungen als polymere Organokatalysatoren dar. Helikal-chirale Polyguanidine **p(97)** können entweder durch Polymerisation von chiralen Carbodiimiden mit Titankomplexen (vgl. Abbildung 2-1, Kapitel 2.1)^[168] oder durch gangselektive Polymerisation von achiralen Monomeren mit chiralen Ti-Initiatoren hergestellt werden.^[169] Das Carbodiimid-Monomer **97** lässt sich auf den Harnstoff **98** zurückführen, der aus einem Amin **99** und einem Isocyanat **18** hergestellt werden kann. Die Reste des Carbodiimids **97** R_1 und R_2 können unterschiedlich sein (Schema 5–5).



Schema 5–5: Retrosynthetische Analyse zur Synthese eines Polyguanidins **p(97)**.

Damit hätten Polyguanidine gegenüber den Polyisocyanaten den Vorteil, dass ihre Carbodiimid-Monomere über zwei getrennte Anknüpfungspunkte für verschiedene Seitenketten verfügen. Die eine Seitengruppe kann dazu dienen, die katalytisch aktiven Zentren oder die chirale Information zu tragen, während die andere funktionelle Gruppen enthalten kann, die die Löslichkeit des Polymers verbessern oder die helikale Struktur stabilisieren. Beispielsweise würde bei dem in Abbildung 5-4 dargestellten Polyguanidin **p(100)** der zentrochirale Phenylpropanolrest die stereochemische Induktion bieten, während die sterisch anspruchsvolle Anthracen-Seitengruppe den Erhalt der helikalen Konformation unterstützt. Bei dieser Art von chiralen Polyguanidinen **p(100)** könnte das Rückgrat dann ähnlich wie in seinem niedermolekularen Vorbild **101**^[170] als Lewis-Base in organokatalytischen Reaktionen wirken.

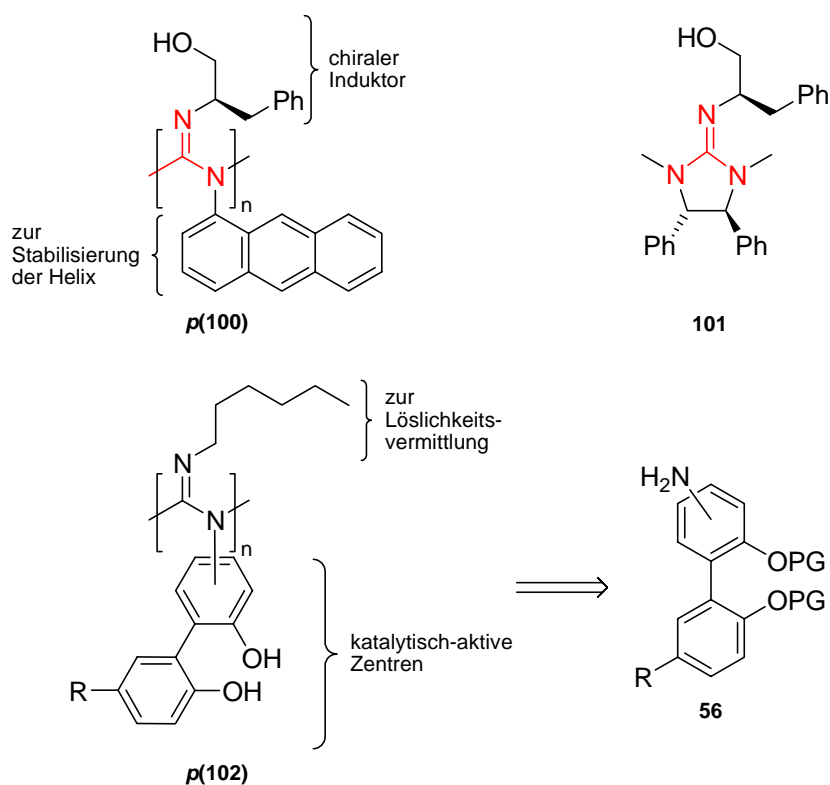


Abbildung 5-4: Vorschläge für neue funktionalisierte Polyguanidine **p(100)** und **p(102)**.

Vorteilhaft aus präparativer Sicht ist außerdem, dass die Carbodiimid-Monomere **97** aus der Addition eines Amins **99** an ein Isocyanat **18** resultieren. Damit könnten auch die in dieser Arbeit hergestellten Isocyanatmonomere **55** bzw. Amine **56** als Vorstufen zu neuen Polyguanidinen wie **p(102)** aus Abbildung 5-4 eingesetzt werden. Dies bedeutet, dass die in dieser Arbeit gewonnenen präparativen und stereochemischen Erkenntnisse für ein derartiges Projekt vollständig genutzt werden können. Die Ergebnisse dieser Arbeit würden somit die Grundlage für Untersuchungen von neuartigen, funktionellen Polymeren ermöglichen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Schutzgas:

Als Schutzgas kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz, welches durch Leiten über einen Kupferkatalysator von Sauerstoff und weiterhin durch Leiten über bzw. durch 4 Å Molsieb, Blaugel, konz. H_2SO_4 , P_2O_5 mit Indikator (Sicapent[®]) und KOH-Plätzchen von Wasser befreit wurde.

Wasserfreie Lösungsmittel:

Et_2O , Toluol, Benzol und THF wurden von Natrium/Benzophenon, DCM von CaH_2 , PE von P_2O_5 und MeOH von Magnesium abdestilliert. Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde entweder mit Hilfe einer Kanüle für 30 min Argon durch das Lösungsmittel geleitet oder die „freeze–pump–thaw“-Technik angewandt: die Lösungsmittel wurden in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Gasraum im Drehschiebervakuum evakuiert und der Kolben verschlossen. Dann ließ man die Lösungsmittel langsam auftauen und wiederholte dieses Vorgehen noch dreimal.

Edukte und Reagenzien:

Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma–Aldrich, Fluka, Merck, ABCR, Grüssing etc.) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor der Benutzung nach Standardvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.^[171]

n-Butyllithium (*n*-BuLi) wurde als etwa 2.5 M Lösung in *n*-Hexan verwendet.

t-Butyllithium (*t*-BuLi) wurde als etwa 1.5 M Lösung in *n*-Pentan verwendet.

Reaktionsführung:

Reaktionen bei Temperaturen unter ca. -20°C wurden in einem Ethanolbad durchgeführt. Zur Thermostatisierung diente ein Flex-Eintauchkühler der Firma Bioblock Scientific.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien:

In einen 10 ml Schlenkkolben wog man ungefähr 1 mmol (156.27 mg) Menthol exakt ein, fügte eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin hinzu, löste in 3 ml abs. Et_2O oder Toluol und kühlte die klare Lösung auf 0°C ab. Aus einer tarierten Spritze titrierte man mit der Lösung des metallorganischen Reagenz bis zum Farbumschlag nach rot und ermittelte durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung. Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergab sich der Gehalt T der Lösung in [mmol/g].^[172]

$$T(\text{metallorg. Verb.})[\text{mmol} / \text{g}] = \frac{n(\text{Menthol})[\text{mmol}]}{m(\text{metallorg. Lösung})[\text{g}]}$$

Dünnschichtchromatographie (DC):

Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Kieselgelfertigplatten SilG/UV₂₅₄ mit Schichtdicken von 0.2 mm der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung erstellt und zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht. Anschließend wurde mit 1%iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und durch Erhitzen mit einem Heißluftfön Bosch PHG 530-2 entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst.

Flashchromatographie und Kieselgelfritten:

Für die Flashchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (15 – 40 μm) der Firma Merck verwendet. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.5 bis 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit MeOH, EE und PE konditioniert. Bei geringem Trennproblem wird die Substanz auf

konditioniertes Kieselgel, das in einer Filterfritte vorgelegt wird, aufgetragen und mit Lösungsmittel in mehreren Fraktionen gespült.

Kugelrohrdestillation:

Zur Destillation kleinerer bis mittlerer (bis ca. 20 ml) Flüssigkeitsmengen wurden Kugelrohrdestillationen (bulb-to-bulb) mit einem „Glass Oven B- 580“ der Firma Büchi durchgeführt. Der Vorlagekolben befand sich dabei in der Mitte der Anlage (dort erfolgt die Temperaturmessung) und der Auffangkolben wurde von außerhalb mit Wasser bzw. Eiswasser gekühlt.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR):

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 300, DRX 300 und DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde eine 85%ige H_3PO_4 in D_2O als externer Standard verwendet.

Die Auswertung der 1D-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software WinNuts-NMR der Firma Acorn NMR, die 2D-NMR-Spektren wurden unter Zuhilfenahme der Software Topspin, Version 1.3 der Firma Bruker ausgewertet.

Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in „ppm“ angegeben und beziehen sich bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard. Wenn kein TMS zugesetzt war, wurden die NMR-Spektren am Signal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert:

CDCl_3 ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16 \text{ ppm}$),

DMSO-d_6 ($\delta_{(\text{CHD}_2)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta_{(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 39.52 \text{ ppm}$).

Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Spektren beziehen sich auf 85%ige Phosphorsäure, die in einer Kabilare als interner Standard verwendet wird.

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, m für Multiplett, dd für Doppeldublett, br für breit usw. Pseudomultiplizitäten werden in Anführungszeichen gesetzt. Die Lage der ^{13}C -Signale wurde den breitbandenkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung mit Hilfe der 2D-Spektren erreicht.

Falls die Zuordnung der Signale nicht möglich war, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben.

Schmelzpunkte (Schmp.):

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur SG 2000 der Firma HWS–Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

IR–Spektren:

Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer. Die Proben wurden als KBr–Pressling präpariert oder als Film auf einen NaCl–Kristall aufgebracht.

Massenspektrometrie (MS):

ESI–MS–Spektren wurden mit einem Bruker–Franzen Esquire LC Massenspektrometer, EI–MS–Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS–Spektren mit einem Finnigan GCQ GC–MS–System aufgenommen.

Elementaranalysen (EA):

Elementaranalysen wurden mit Hilfe eines C, H, N, S–Analyseapparates Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt.

Drehwerte:

Die Drehwerte wurden mit einem Perkin Elmer Polarimeter 241 mit Haake D8 Thermostat aufgenommen. Als monochromatische Strahlung diente die Natrium–D–Linie mit einer Wellenlänge von 589 nm. Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten. Die angegebenen spezifischen Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^T$ berechnen sich aus:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{d} \frac{100}{c}$$

T = Meßtemperatur in °C

λ = Wellenlänge in nm

d = Schichtdicke der Küvette in dm (hier: d = 1)

c = Konzentration in g / 100 ml

Die jeweiligen Konzentrationen und das verwendete Lösungsmittel werden in Klammern angegeben.

Bei Betrachtung des Drehwertes von Polymerlösungen über ein Temperaturintervall wurde die Küvette mit Hilfe eines Thermostaten auf die entsprechenden Temperaturen gebracht. Nach beendeter Messung wurde nochmals der Wert bei Raumtemperatur kontrolliert.

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC):

Für die Hochleistungsflüssigchromatographie wurden HPLC-Pumpen der Firma Jasco (PU-980, Intelligent HPLC Pump), ein UV-Detektor der Firma Jasco (UV-975, Intelligent UV-VIS Detector) und ein OR-Detektor der Fa. Jasco (OR-990, Chiral Detector) verwendet. Als chirale Säule kam Chiracel OD Daicel zum Einsatz.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Die GPC-Messungen wurden mit den Pumpen und Detektoren der HPLC durchgeführt: Säulen MZ-Gel Sdplus 10E3Å und 10E5Å der Firma MZ-Analysentechnik im Ofen (30°C) für THF und Gram-3000 und Gram-100 der Firma PSS im Ofen (70°C) für DMF, üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 ml THF (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interne Referenz), Fluss: 0.1 ml/min (Druck: 10 bar); UV-Detektor: 254 nm für Polymere; Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm PSS Win-GPC, Version 5403.

Polymerisationsgrad (DP) und Polydispersität (PDI):

Der Polymerisationsgrad (DP) und die Polydispersität (PDI) der Polyisocyanate wurden durch GPC-Untersuchung bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte gegen kommerzielle Polystyrol-Standards der Firma Macherey-Nagel mit folgenden Molmassen: 1660, 5000, 9860, 28500, 76600, 186000, 426600, 1226000. Die Berechnung des Polymerisationsgrades erfolgte aus dem Peakmaximum der Molekulargewichtsverteilung, M_p , unter Vernachlässigung des Gewichts der Start- und Endgruppen.

CD-Spektroskopie (Circulardichroismus / Chiroptisches Spektrometer):

CD-Spektren wurden mit einem Spektropolarimeter J-810 der Firma Jasco aufgenommen. Die Messungen erfolgten in 1 cm oder 1 mm Quarz-Küvetten. Als Lösungsmittel wurden DCM (pure Qualität), THF (Spektroskopie oder HPLC Grade ohne Stabilisator) und DMF (HPLC Grade) verwendet.

Das Spektrometer misst das CD-Signal in Form der optischen Elliptizität Θ (in der Einheit mdeg). Literaturdaten werden gewöhnlich in der molaren Elliptizität $[\Theta]$ (Einheit: mdeg m² mol⁻¹) angegeben:

$$[\Theta] = \frac{\Theta}{10 \cdot c \cdot l}$$

Θ = Elliptizität in mdeg

c = molare Konzentration in mol/l

l = Zelllänge in cm

Die berechnete molare Elliptizität basiert auf den Molmassen der Monomereinheiten der Polymere. Im Fall von Copolymeren wurde die durchschnittliche Molmasse als Monomereinheit herangezogen.

Laborjournalnummern:

Die Laborjournalnummern AKM-### sind den entsprechenden Versuchsbeschreibungen zugeordnet.

Folgende Substanzen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert:

(*R*)-3BOPIC (Sergeant) **S***,^[97] Rawal-Dien **73**,^[173] Hantzsch-Ester **85**,^[174] Imin **88**.^[175]

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer ligandenfreien Suzuki–Kupplung (AAV1)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[110] werden die Halogenkomponente (1 Äq.) und die Boronsäure (1.5 Äq.) in einem Rund–Kolben in 5 ml/mmol Methanol gelöst. Anschließend werden Palladium–Schwarz (0.1–0.5 Äq.) und Kaliumfluorid (6.5 Äq.) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für mindestens 12 h zum Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit einer Pipette vom Palladium–Schwarz abgenommen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der entstehende Feststoff wird mit einer Mischung aus Essigester und Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl–Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt erhalten, das durch Flashchromatographie gereinigt wird.

6.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Schützung eines Nitrobiphenols mit der MOM–Schutzgruppe (AAV2)

Analog der Literaturvorschrift^[176] werden 1 Äq. der Nitrobiphenol–Verbindung und 4 Äq. K₂CO₃ in 10 ml/mmol Aceton (abs.) in einem Schlenkkolben unter Argon bei Raumtemperatur für eine Stunde heftig gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt und 3 Äq. Chlormethylmethylether (MOMCl) hinzugetropft. Das Eisbad wird entfernt und bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird der Feststoff abfiltriert und die Lösung einrotiert. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Flashchromatographie gereinigt.

6.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung einer aromatischen Nitrogruppe (AAV3)

In einem Schlenkkolben wird 1 Äq. der aromatischen Nitroverbindung und 1–10 mol% Pd/C (10%) in 20 ml/mmol THF vorgelegt, zweimal evakuiert und über einen Ballon unter eine H₂–Atmosphäre gesetzt. Um eine gute Durchmischung mit dem Gas zu gewährleisten, wird über Nacht heftig gerührt. Nach DC–Kontrolle filtriert man über Celite und reinigt das Rohprodukt durch Flashchromatographie.

6.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Phosgenierung eines Amins (AAV4)

Analog der Literaturvorschrift^[177] wird die Reaktion unter Schotten–Baumann-Bedingungen in einer Flasche mit knapp über dem Boden angebrachtem PTFE-Auslass-Ventil durchgeführt. Zur Reaktion wird 1 Äq. Amin zu 10 ml/mmol CHCl_3 und 10 ml/mmol ges. NaHCO_3 -Lösung gegeben. In die heftig gerührte Mischung werden 1.5 Äq. Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) über eine Spritze schnell hinzugegeben. Es wird weiter gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend lässt man die Phasen separieren und trennt die untere Phase über das Ventil ab. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit CHCl_3 versetzt und durch heftiges Rühren extrahiert. Die vereinten organischen Phasen trocknet man über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt erhalten.

6.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer anionischen Polymerisation von Isocyanaten (AAV5)

Vorbereitung:

Die anionische Polymerisation muss unter strengem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden, andernfalls findet keine Reaktion statt oder es kommt zu Einbußen bei der Ausbeute. Daher werden alle Schliffe der Argon-Line vor Beginn der Arbeiten frisch gefettet und die für die Polymerisation benötigten Glasgeräte (25 ml Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen, Minidestillationsapparatur mit Magnetührstäbchen und 25 ml Schlenkkolben zum Ansetzen der Initiator-Lösung) nach dem Aufbau mit dem Bunsenbrenner gründlich ausgeheizt und mit Argon geflutet.

Initiatorzubereitung Li-Pip:

Piperidin wird in der Destillationsapparatur für 2 h über CaH_2 im Vakuum refluxiert und anschließend abdestilliert. Die Lithium-Piperidid-Initiator-Lösung wird nach einem modifizierten Literaturverfahren^[76, 97] unmittelbar vor der Polymerisation hergestellt. In einem 25 ml Schlenkkolben wiegt man ca. 0.17 ml (1.7 mmol) Piperidin genau ein. Anschließend wird das Amin mit 10 ml THF (abs.) verdünnt und mit einer Lösung von *t*-BuLi (1.5 oder 1.7 M in *n*-Hexan, ca. 1.0–1.3 ml) titriert, bis die gelbe Farbe der Lösung bestehen bleibt. Die Konzentration der Initiator-Lösung in mmol/ml ergibt sich dann zu:

$$c(\text{Init.})[\text{mmol} / \text{ml}] = \frac{n(\text{Pip})}{10 \text{ ml} + V(\text{BuLi})}$$

Initiatorzubereitung Na–DPM:

Nach einer Literaturvorschrift^[54, 97] werden in einem ausgeheizten 25 ml Spitzschlenkkolben mit Rührfisch und Septum etwa 1 g (1.2 Äq.) Naphthalin in 10 ml abs. THF gelöst. Zu der farblosen Lösung werden 150 mg (1 Äq.) Natrium (mit THF gewaschen) zugegeben, wobei sehr schnell eine Dunkelgrünfärbung auftritt. Es wird über Nacht (20 h) bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zweimal mit flüssigem Stickstoff eingefroren und entgast (freeze–pump–thaw). 8 ml dieser dunkelgrünen Lösung werden in einen ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben mit Rührfisch und Septum überführt und mit 5 ml abs. THF verdünnt. Daraufhin wird 1 Äq. Diphenylmethan zugegeben und die dunkelgrüne Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelrot verfärbt.

Polymerisation:

In einem 25 ml Schlenkkolben mit langem Hals wird das Monomer (bei Copolymerisationen: eine Mischung der Monomere) in der angegebenen Menge THF (abs.) gelöst und die Lösung auf ca. –95°C abgekühlt (im EtOH–Kältebad mit Kryostat zur Temperaturregelung). Zum Polymerisationsstart lässt man die Initiator–Lösung langsam am Kolbenrand entlang in die Reaktionsmischung laufen.

Aufarbeitung:

Nach der Reaktionszeit (0.5–2 h) wird die Polymerisation durch Zugabe von 10 Äq. (bezüglich des Initiators) an 0.1 M HCl/MeOH bei –95°C abgebrochen. Die noch kalte Lösung wird rasch auf 50–70 ml MeOH gegossen und 20–30 min gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abzentrifugiert (4000 U/min für 15 min). Zur Abtrennung kurzkettiger Anteile löst man den Rückstand in möglichst wenig THF und fällt erneut aus 50 ml MeOH aus. Nach einer weiteren Zentrifugation wird das Polymer im Vakuum getrocknet.

Polymer–Analytik:

Die so erhaltenen Polymere werden zunächst ¹H–NMR–spektroskopisch untersucht und anschließend der GPC zur Bestimmung der Molmasse und der Molekulargewichts–verteilung (PDI) zugeführt. Die Ausbeuten sind bei Polymerisationsversuchen auf die Summe der eingesetzten Massen der Monomere

sowie des Initiators bezogen. Bei Copolymeren wird das Verhältnis der eingebauten Monomere durch Vergleich der Integrale im ^1H -NMR-Spektrum ermittelt.

6.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum basischen Abbau von Polymeren zu Trimeren (AAV6)

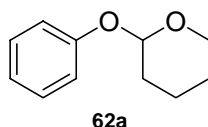
Etwa 50 mg des zu untersuchenden Polymers werden in 2 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 4 ml MeOH bildet sich ein farbloser Niederschlag. Anschließend wird eine Spatelspitze Natriummethanolat zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu der vollständig geklärten Lösung wird ein Tropfen Wasser zugefügt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird massenspektrometrisch untersucht, wobei die Signale den gemischten bzw. einheitlichen Trimeren zugeordnet werden können.

6.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Abspaltung säurelabiler Schutzgruppen mit TFA/H₂O (AAV7)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[97] wird das Edukt bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 (ca. 50 ml pro 0.1 mmol Polymer) gelöst. Anschließend werden pro abzusplattende Schutzgruppe 10 Äq. einer Mischung aus TFA und H_2O (9/1, vol/vol) zugesetzt. Nach etwa 16 h entfernt man den Überschuss des Reagenzes und das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück bleibt das Produkt, welches mit Benzol gefriergetrocknet wird.

6.3 Herstellung der Ausgangsverbindungen

6.3.1 Herstellung von 2-Phenoxy-tetrahydro-pyran 62a



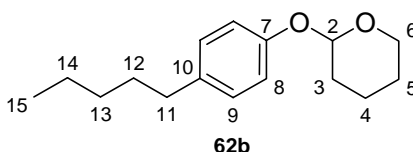
Exp.-Nr.: AKM VP 03.

Nach Literaturvorschrift^[109] werden in einem 500 ml Schlenkkolben 6.80 g (72.25 mmol, 1 Äq.) Phenol, 13.2 ml (145.94 mmol, 2 Äq.) Dihydropyran und 1.82 g (7.24 mmol, 0.1 Äq.) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat in 220 ml DCM (abs.) gelöst und unter Argon für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit halbkonzentrierter NaCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit halbkonzentrierter NaCl-Lösung gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rohprodukt entsteht ein gelbliches Öl. Nach der fraktionierten Destillation erhält man das Pyran **62a** in Form eines farblosen Öls. Die Ausbeute beträgt 12.6 g (98%, Lit.:^[109] 97%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

R_f = 0.60 (PE/EE = 5:1) (nur im UV-Licht erkennbar).

Sdp.: 90°C/2 mbar (Lit.:^[109] 79–80°C/3 mbar).

6.3.2 Herstellung von 2-(4-Pentylphenoxy)-tetrahydropyran 62b



Exp.-Nr.: AKM 311.

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[109] werden in einem 250 ml Schlenkkolben 5.13 g (31.25 mmol, 1 Äq.) 4-Pentylphenol, 5.26 g (62.51 mmol, 2 Äq.) Dihydropyran und 0.79 g (3.13 mmol, 0.1 Äq.) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat in 100 ml DCM (abs.) gelöst und unter Argon für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit halbkonzentrierter NaCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit je 75 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zuerst mit

2 N NaOH und dann mit halbkonzentrierter NaCl-Lösung gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rohprodukt entsteht ein gelbliches Öl. Nach der fraktionierten Destillation über 2 g $NaHCO_3$ wird das Produkt **62b** in Form eines farblosen Öls erhalten. Die Ausbeute beträgt 6.7 g (86%).

$R_f = 0.66$ (PE/EE = 5:1) (nur im UV-Licht erkennbar).

Sdp.: 125°C/0.04 mbar.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.86$ – 0.89 (m, 15- H_3), 1.26–1.36 (m, 14- H_2 , 13- H_2), 1.54–1.71 (m, 12- H_2 , 5- H_2 , 4- H_a), 1.82–1.86 (m, 3- H_2), 1.96–2.04 (m, 4- H_b), 2.51–2.55 (m, 11- H_2), 3.56–3.61 (m, 6- H), 3.90–3.95 (m, 6- H), 5.36–5.37 (m, 2- H), 6.94–6.97 (m, 8- H_2), 7.06–7.08 (m, 9- H_2) ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300 K): $\delta = 14.17$ (15-C), 19.05 (4-C), 22.69 (14-C), 25.42 (5-C), 30.62 (3-C), 31.49 (12-C), 31.63 (13-C), 35.24 (11-C), 62.20 (6-C), 96.74 (2-C), 116.48 (8-C), 129.31 (9-C), 136.21 (10-C), 155.23 (7-C) ppm.

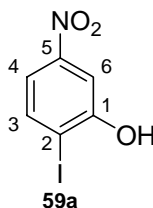
IR (Film): $\tilde{\nu} = 2930.7$, 2856.0 ($-CH_3$, $-CH_2-$), 1510.4 (Aromat) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 248 (100, $[M]^+$), 220 (38, $[C_{14}H_{20}O_2]^+$), 205 (34, $[C_{13}H_{17}O_2]^+$), 190 (46, $[C_{12}H_{14}O_2]^+$), 177 (10, $[C_{11}H_{13}O_2]^+$).

$C_{16}H_{24}O_2$ (248.36)	ber.: C 77.38	H 9.74
	gef.: C 77.22	H 9.78

6.3.3 Herstellung von Halogenkomponenten

6.3.3.1 Herstellung von 2-Iod-5-nitrophenol **59a**



Exp.-Nr.: AKM 108.

In Modifikation einer Literaturvorschrift^[108] werden 5.00 g (29.20 mmol, 1 Äq.) 2-Amino-5-nitrophenol **61a** in einem abgedunkelten Rundkolben in einer Mischung

aus 125 ml Wasser und 125 ml konz. Salzsäure gelöst und auf 0°C abgekühlt. Eine Lösung von 2.02 g (29.20 mmol, 1 Äq.) Natriumnitrit in 10 ml Wasser wird hinzuge tropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 0°C gerührt. Daraufhin wird eine Lösung von 12.12 g (72.99 mmol, 2.5 Äq.) Kaliumiodid in 10 ml Wasser hinzuge tropft und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 ml Essigester hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Essigester nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden jeweils mit 100 ml 10%iger Natriumthiosulfatlösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch eine Kieselgelfritte (100 g Kieselgel, PE, 500 ml; PE/EE = 10:1, 330 ml; 9:1, 600 ml) gereinigt. Es werden 5.67 g (73%) 2-Iod-5-nitrophenol **59a** als hellgelber Feststoff (Nadeln durch Umkristallisieren mit Toluol) isoliert.

$R_f = 0.31$ (PE/EE = 3:1).

Schmp.: 146–148°C

¹H-NMR (DMSO, 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.420$ (dd, 4-H), 7.605 (d, 6-H), 7.974 (d, 3-H), 11.373 (s, OH) ppm.

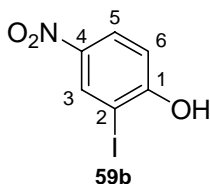
$J_{3,4} = 8.6$ Hz, $J_{4,6} = 2.6$ Hz.

¹³C-NMR (DMSO, 125 MHz, 300 K): $\delta = 94.56$ (2-C), 108.28 (6-C), 115.04 (4-C), 139.71 (3-C), 148.36 (5-C), 157.50 (1-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3484.4$ (O-H), 3103.7 (C-H), 1508.6 (N=O), 1337.0 (N=O), 1024.19 (C-I), 874.0, 812.2, 737.4 (Aromat) cm⁻¹.

EI-MS m/z (%): 265 (100, [M]⁺), 219 (13, [C₆H₃IO]⁺), 139 (68, [C₆H₃NO]⁺), 93 (25, [C₆H₅O]⁺).

6.3.3.2 Herstellung von 2-Iod-4-nitrophenol **59b**



Exp.-Nr.: AKM VP 02.

In Modifikation einer Literaturvorschrift^[108] werden 25.00 g (160.56 mmol, 1 Äq.) 2-Amino-4-nitrophenol **61b** in einem abgedunkelten Rundkolben in einer Mischung aus 500 ml Wasser und 500 ml konz. Salzsäure gelöst und auf 0°C abgekühlt. Eine Lösung von 11.08 g (160.56 mmol, 1 Äq.) Natriumnitrit in 50 ml Wasser wird hinzuge tropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 0°C gerührt. Daraufhin wird eine Lösung von 66.64 g (401.46 mmol, 2.5 Äq.) Kaliumiodid in 50 ml Wasser hinzuge tropft und die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 500-ml Essigester hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Essigester nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden jeweils mit 200 ml 6%iger Natriumhydrogensulfidlösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch eine Kieselgelfritte (650 g Kieselgel, PE, 1100 ml; PE/EE = 9:1, 1100 ml; 8:1, 630 ml; 7:1, 640 ml; 5:1, 1800-ml; 2:1, 600 ml; 1:1, 500 ml) gereinigt. Es werden 31.73 g (75%) 2-Iod-4-nitrophenol **59b** als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.31$ (PE/EE = 1:1).

Schmp.: 63–73°C.

¹H-NMR (DMSO, 500 MHz, 300 K): $\delta = 7.077$ (d, 6-H), 8.200 (dd, 5-H), 8.560 (d, 3-H), 12.019 (s, OH) ppm.

$J_{3,5} = 2.8$ Hz, $J_{5,6} = 9.0$ Hz.

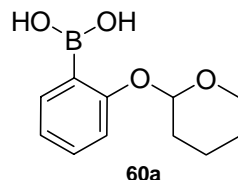
¹³C-NMR (DMSO, 125 MHz, 300 K): $\delta = 84.39$ (2-C), 114.31 (6-C), 125.78 (5-C), 134.53 (3-C), 140.19 (4-C), 163.13 (1-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3551.3$ (O-H), 3163.3 (C-H), 1581.1 (N=O), 1323.0 (N=O) cm⁻¹.

EI-MS m/z (%): 265 (100, $[M]^+$).

6.3.4 Herstellung von Boronsäuren

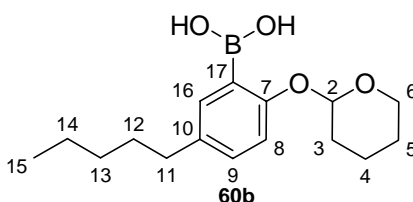
6.3.4.1 Herstellung von 2-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylboronsäure **60a**



Exp.-Nr.: AKM 032.

Nach Literaturvorschrift^[109] werden in einem Schlenkkolben 4.21 g (23.60 mmol, 1 Äq.) 2-Phenoxy-tetrahydropyran **62a** in 100 ml THF (abs.) gelöst, auf -78°C abgekühlt und tropfenweise 11.80 g (35.40 mmol, 1.5 Äq.) $n\text{-BuLi}$ hinzugefügt. Nach 15 min Rühren bei -78°C wird für weitere 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf -78°C abgekühlt und 13.49 ml (59.00 mmol, 2.5 Äq.) Triisopropylborat werden mit Hilfe einer Spritzenpumpe innerhalb von 30 min hinzuge tropft. Die entstandene weiße Suspension wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird Wasser hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es bleiben 6.07 g (quant., Lit.:^[109] quant.) eines gelblichen Öls zurück, das direkt ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

6.3.4.2 Herstellung von 2-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-4-pentylphenylboronsäure **60b**



Exp.-Nr.: AKM SD 003.

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[109] werden in einem Schlenkkolben 5.58 g (22.46 mmol, 1 Äq.) 2-(4-Pentylphenoxy)-tetrahydropyran **62b** in 120 ml THF (abs.) gelöst, auf -78°C abgekühlt und tropfenweise 13.48 ml (33.70 mmol, 1.5 Äq.) $n\text{-BuLi}$ (2.5 M Lösung in $n\text{-Hexan}$) hinzugefügt. Nach 15 min Rühren bei -78°C wird für weitere 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf -78°C

abgekühlt und 12.91 ml (56.15 mmol, 2.5 Äq.) Triisopropylborat werden mit Hilfe einer Spritzenpumpe innerhalb von 30 min hinzugetropft. Die entstandene weiße Suspension wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird Wasser hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es bleiben 7.47 g (quant.) eines gelblichen Öls zurück, das direkt ohne weitere Reinigung eingesetzt wird. Auf eine vollständige Analytik wird verzichtet, da die Boronsäure stets als Rohprodukt weiterverarbeitet wird.

$R_f = 0.26$ (PE/EE = 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.86\text{--}0.91$ (m, 15- H_3), 1.25–1.34 (m, 14- H_2 , 13- H_2), 1.54–1.75 (m, 12- H_2 , 5- H_2 , 4- H_a), 1.86–1.98 (m, 3- H_2 , 4- H_b), 2.52–2.58 (m, 11- H_2), 3.59–3.66 (m, 6-H), 3.87–3.95 (m, 6-H), 5.45–5.47 (m, 2-H), 7.065 (d, 8-H), 7.190 (dd, 9-H), 7.619 (d, 16-H) ppm.

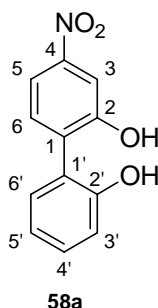
$^3J_{8,9} = 8.4$ Hz, $^4J_{9,16} = 2.4$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 14.20$ (d, 15-C), 19.40 (d, 4-C), 22.70 (d, 14-C), 25.09 (d, 5-C), 30.64 (d, 3-C), 31.58 (d, 12-C), 31.70 (d, 13-C), 35.22 (d, 11-C), 62.63 (d, 6-C), 97.53 (d, 2-C), 114.15 (d, 8-C), 132.46 (d, 9-C), 136.25 (d, 16-C), 136.54 (d, 10-C), 160.37 (d, 7-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3518.7$ (OH), 2930.4, 2857.1 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 1605.6 (Aromat) cm^{-1} .

6.3.5 Herstellung von Nitrobiphenolen

6.3.5.1 Herstellung von 4-Nitro-biphenyl-2,2'-diol **58a**



Exp.-Nr.: AKM 087.

Der AAV1 folgend werden 1.00 g (3.77 mmol, 1 Äq.) 2-Iod-5-Nitrophenol **59a** in 20 ml Methanol mit 1.26 g (5.66 mmol, 1.5 Äq.) THP-Boronsäure **60a**, 1.43 g (24.53 mmol, 6.5 Äq.) Kaliumfluorid und 200 mg (1.88 mmol, 0.5 Äq.) Palladium-Schwarz umgesetzt. Nach Flashchromatographie (60 g Kieselgel, PE/EE = 7:1, 320 ml; 5:1, 900 ml; 3:1, 280 ml) werden 770 mg (89%) 4-Nitro-biphenyl-2,2'-diol **58a** als gelber Feststoff isoliert.

$R_f = 0.09$ (PE/EE = 5:1).

Schmp.: 117–118°C.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz, 300 K): $\delta = 6.852$ (dt, 5'-H), 6.931 (dd, 3'-H), 7.16–7.22 (m, 4',6'-H₂), 7.418 (d, 6-H), 7.692 (dd, 5-H), 7.732 (d, 3-H), 9.865 (s, OH) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.4$ Hz, $^3J_{3',4'} = 8.1$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.5$ Hz, $^3J_{5',6'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.4$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.2$ Hz.

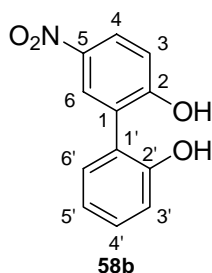
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 125 MHz, 300 K): $\delta = 110.17$ (3-C), 113.76 (5-C), 116.12 (3'-C), 118.99 (5'-C), 124.12 (1'-C), 129.46 (4'-C), 131.35 (6'-C), 132.74 (6-C), 133.82 (1-C), 147.36 (4-C), 154.95 (2'-C), 155.87 (2-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3603.3$ (O-H), 3492.8 (O-H), 1508.6 (N=O), 1347.6 (N=O), 737.4 (1,2-disubstituierter Aromat) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 231 (100, $[\text{M}]^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_4$ (231.20)	ber.: C 62.34	H 3.92	N 6.06
	gef.: C 62.37	H 3.97	N 6.00

6.3.5.2 Herstellung von 5-Nitro-biphenyl-2,2'-diol **58b**



Exp.-Nr.: AKM 159.

Der AAV1 folgend werden 10.73 g (40.49 mmol, 1 Äq.) 2-Iod-4-Nitrophenol **59b** in 200 ml Methanol mit 13.49 g (60.74 mmol, 1.5 Äq.) THP-Boronsäure **60a**, 15.29 g (268.13 mmol, 6.5 Äq.) Kaliumfluorid und 590 mg (5.54 mmol, 0.14 Äq) Palladium-Schwarz innerhalb von 50 h umgesetzt. Nach einer Reinigung über eine Kieselgelfritte (100 g Kieselgel, PE/EE = 9:1, 300 ml; 7:1, 2720 ml) wird 4-Nitro-biphenyl-2,2'-diol isoliert und in Toluol umkristallisiert, so dass 4.21 g (45%) (Lit.^[111] 17%) **58b** als gelbe Kristalle erhalten werden.

$R_f = 0.25$ (PE/EE = 1:1).

Schmp.: 171–172°C. Lit.^[111] 171°C.

¹H-NMR (DMSO, 500 MHz, 300 K): δ = 6.846 (dt, 5'-H), 6.930 (dd, 3'-H), 7.070 (d, 3-H), 7.190 (td, 4'-H), 7.199 (dd, 6'-H), 8.031 (d, 6-H), 8.089 (dd, 4-H), 10.163 (s, OH) ppm.

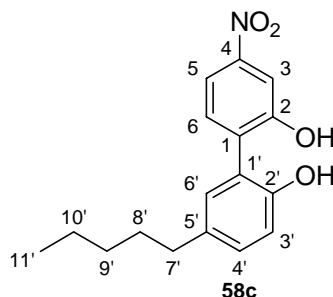
$^3J_{3,4} = 9.0$ Hz, $^3J_{3',4'} = 7.6$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.4$ Hz, $^3J_{5',6'} = 7.6$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.9$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.1$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.7$ Hz.

¹³C-NMR (DMSO, 125 MHz, 300 K): δ = 115.73 (3'-C), 115.88 (3-C), 118.71 (5'-C), 123.30 (1'-C), 124.48 (4-C), 126.33 (1-C), 127.41 (6-C), 129.00 (4'-C), 131.21 (6'-C), 139.16 (5-C), 154.60 (2'-C), 161.57 (2-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3376.2 (O-H), 1572.0 (N=O), 1315.2 (N=O), 744.2 (1,2-disubstituierter Aromat) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 231 (70, $[\text{M}]^+$), 214 (100, $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_3]^+$), 184 (90, $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2]^+$).

6.3.5.3 Herstellung von 4-Nitro-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **58c**



Exp.-Nr.: AKM SD 004.

Der AAV1 folgend werden 4.47 g (16.85 mmol, 1 Äq.) 2-Iod-5-Nitrophenol **59a** in 85 ml Methanol mit 7.38 g (25.27 mmol, 1.5 Äq.) THP-Boronsäure **60b**, 6.36 g (109.51 mmol, 6.5 Äq.) Kaliumfluorid und 179 mg (1.69 mmol, 0.1 Äq) Palladium-Schwarz in 58 h umgesetzt. Nach Kieselgelchromatographie (100 g Kieselgel, PE/EE = 13:1, 560 ml; 11:1, 240 ml; 9:1, 200 ml; 5:1, 300 ml; 3:1, 280 ml) werden 4.32 g (85%) 4-Nitro-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **58c** als gelber Feststoff isoliert.

$R_f = 0.45$ (PE/EE = 3:1).

Schmp.: 124–125°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 + 1 Tropfen DMSO, 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.88\text{--}0.91$ (m, $11'\text{-H}_3$), $1.30\text{--}1.35$ (m, $9'\text{-H}_2$, $10'\text{-H}_2$), $1.58\text{--}1.64$ (m, $8'\text{-H}_2$), $2.57\text{--}2.60$ (m, $7'\text{-H}_2$), 6.973 (d, $3'\text{-H}$), 7.098 (d, $6'\text{-H}$), 7.128 (dd, $4'\text{-H}$), 7.457 (d, 6-H), 7.842 (dd, 5-H), 7.887 (d, 3-H), 8.835 (brs, OH), 8.965 (brs, OH) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.5$ Hz, $^3J_{3',4'} = 8.2$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.3$ Hz, $^4J_{4',6'} = 2.1$ Hz.

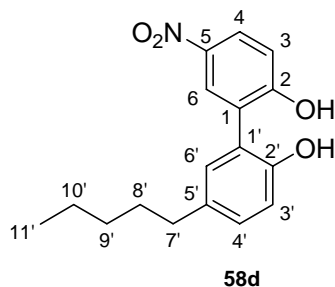
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 + 1 Tropfen DMSO, 125 MHz, 300 K): $\delta = 14.13$ ($11'\text{-C}$), 22.62 ($10'\text{-C}$), 31.47 ($8'\text{-C}$), 31.57 ($9'\text{-C}$), 35.16 ($7'\text{-C}$), 112.69 (3-C), 115.74 (5-C), 117.08 ($3'\text{-C}$), 124.18 ($1'\text{-C}$), 130.30 ($5'\text{-C}$), 131.54 ($3'\text{-C}$), 132.04 (6-C), 134.16 (1-C), 135.96 ($5'\text{-C}$), 148.18 (4-C), 151.26 ($2'\text{-C}$), 154.35 (2-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3322.6$ (O–H), 2929.3, 2857.2 ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 1702.4 (N=O), 1518.2 (N=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 301 (30, $[\text{M}]^+$), 244 (100, $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4]^+$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (301.34)	ber.:	C 67.76	H 6.36	N 4.65
	gef.:	C 67.79	H 6.36	N 4.64

6.3.5.4 Herstellung von 5-Nitro-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **58d**



Exp.-Nr.: AKM 332.

Der AAV1 folgend werden 4.31 g (16.26 mmol, 1 Äq.) 2-Iod-4-Nitrophenol **59b** in 80 ml Methanol mit 7.13 g (24.40 mmol, 1.5 Äq.) THP-Boronsäure **60b**, 6.14 g (105.72 mmol, 6.5 Äq.) Kaliumfluorid und 350 mg (3.29 mmol, 0.2 Äq) Palladium-Schwarz in 65 h umgesetzt. Nach Kieselgelchromatographie (100 g Kieselgel, PE/EE = 14:1, 300 ml; 12:1, 800 ml; 9:1, 600 ml; 4:1, 700 ml; 2:1, 600 ml; 1:1, 300 ml) und Umkristallisation aus Toluol werden 3.45 g (70%) 5-Nitro-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **58d** als gelber Feststoff isoliert.

$R_f = 0.10$ (PE/EE = 4:1).

Schmp.: 136–137°C.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.83\text{--}0.88$ (m, $11'\text{-H}_3$), $1.25\text{--}1.33$ (m, $9'\text{-H}_2$, $10'\text{-H}_2$), $1.50\text{--}1.56$ (m, $8'\text{-H}_2$), $2.46\text{--}2.50$ (m, $7'\text{-H}_2$), 6.826 (d, $3'\text{-H}$), 6.98–7.02 (m, $4'\text{-H}$, $6'\text{-H}$), 7.054 (d, 3-H), 8.011 (d, 6-H), 8.077 (dd, 4-H), 9.192 (brs, OH), 10.858 (brs, OH) ppm.

$^3J_{3,4} = 9.0$ Hz, $^3J_{3',4'} = 8.8$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 125 MHz, 300 K): $\delta = 13.91$ ($11'\text{-C}$), 21.95 ($10'\text{-C}$), 30.87 ($8'\text{-C}$), 30.90 ($9'\text{-C}$), 34.21 ($7'\text{-C}$), 115.55 ($3'\text{-C}$), 115.86 (3-C), 122.94 ($1'\text{-C}$), 124.37 (4-C), 126.56 (1-C), 127.39 (6-C), 128.69 ($4'\text{-C}$), 130.82 ($6'\text{-C}$), 132.28 ($5'\text{-C}$), 139.15 (5-C), 152.45 ($2'\text{-C}$), 161.53 (2-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3377.9$ (O–H), 2922.9, 2853.4 ($\text{--CH}_2\text{--}$, --CH_3), 1718.4 (N=O), 1505.3 (N=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 301 (29, $[\text{M}]^+$), 244 (100, $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4]^+$).

$C_{17}H_{19}NO_4$ (301.34)

ber.: C 67.76

H 6.36

N 4.65

gef.: C 67.48

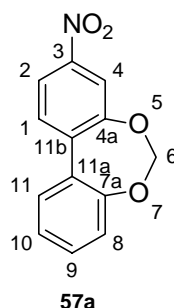
H 6.45

N 4.37

6.4 Herstellung der Monomere

6.4.1 Monomer 55a

6.4.1.1 Herstellung von 3-Nitro-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **57a**



Exp.-Nr.: AKM 127.

Analog der Literaturvorschrift^[178] werden 2.40 g (10.38 mmol, 1 Äq.) 4-Nitro-biphenyl-2,2'-diol **58a** und 984 mg (23.87 mmol, 2.3 Äq.) Natriumhydroxid in 60 ml DMSO gelöst. Es werden 11.7 ml (183.73 mmol, 17.7 Äq.) Dichlormethan hinzugefügt und das entstandene Gemisch für 2.5 h bei 100°C zum Rückfluss erhitzt. Dann wird die Reaktionslösung in 400 ml Wasser gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch Flashchromatographie (100 g Kieselgel, PE/EE = 11:1, 1200 ml; 4:1, 500 ml; PE/EE = 3:1, 400 ml) gereinigt. Es werden 1.74 g (69%) 3-Nitro-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **57a** als hellgelber Feststoff isoliert.

R_f = 0.63 (PE/EE = 3:1).

Schmp.: 112–113°C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): δ = 5.648 (s, 6-H₂), 7.199 (ddd, 8-H), 7.287 (ddd, 10-H), 7.407 (ddd, 9-H), 7.672 (dd, 11-H), 7.793 (d, 1-H), 7.995 (d, 4-H), 8.061 (dd, 2-H) ppm.

$^3J_{1,2}$ = 8.7 Hz, $^3J_{8,9}$ = 8.0 Hz, $^3J_{9,10}$ = 7.3 Hz, $^3J_{10,11}$ = 7.9 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $^4J_{8,10}$ = 1.3 Hz, $^4J_{9,11}$ = 1.6 Hz, $^5J_{8,11}$ = 0.4 Hz.

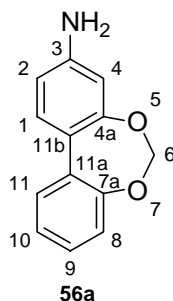
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 99.54 (6-C), 116.72 (4-C), 119.24 (2-C), 121.45 (8-C), 125.19 (10-C), 127.43 (11a-C), 129.30 (11-C), 129.46 (1-C), 130.75 (9-C), 135.95 (11b-C), 147.75 (3-C), 155.32 (4a-C), 156.00 (7a-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077.8 (C-H), 1521.9 (N=O), 1348.1 (N=O) cm⁻¹.

EI-MS *m/z* (%): 243 (100, [M]⁺).

C ₁₃ H ₉ NO ₄ (243.21)	ber.: C 64.20	H 3.73	N 5.76
	gef.: C 64.22	H 3.78	N 5.71

6.4.1.2 Herstellung von 5,7-Dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-3-ylamin **56a**



Exp.-Nr.: AKM 120.

Der AAV3 folgend werden 285 mg (1.17 mmol, 1 Äq.) 3-Nitro-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **57a** in 5 ml THF gelöst und mit 62 mg (0.06 mmol, 0.05 Äq.) Pd/C (10%) für 2 h unter eine H₂-Atmosphäre gesetzt. Nach Flashchromatographie (25 g Kieselgel, PE/EE/DMEA = 2:1:0.03, 510 ml) werden 242 mg (97%) 5,7-Dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-3-ylamin **56a** als hellgelbes Öl isoliert.

R_f = 0.08 (PE/EE = 3:1+1% DMEA).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 3.770 (s, NH₂), 5.535 (s, 6-H₂), 6.425 (d, 4-H), 6.513 (dd, 2-H), 7.075 (dd, 8-H), 7.141 (ddd, 10-H), 7.183 (ddd, 9-H), 7.500 (d, 1-H), 7.634 (dd, 11-H) ppm.

³J_{1,2} = 8.6 Hz, ³J_{8,9} = 7.8 Hz, ³J_{9,10} = 7.3 Hz, ³J_{10,11} = 7.8 Hz, ⁴J_{2,4} = 2.5 Hz, ⁴J_{8,10} = 1.7 Hz, ⁴J_{9,11} = 1.8 Hz.

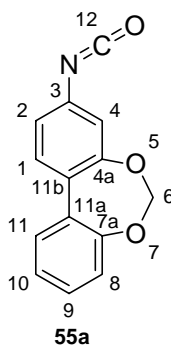
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 97.47 (6-C), 106.46 (4-C), 111.49 (2-C), 117.46 (11b-C), 120.66 (8-C), 124.21 (10-C), 127.43 (9-C), 127.85 (11-C), 128.41 (11a-C), 129.86 (1-C), 147.46 (3-C), 155.70 (7a-C), 156.82 (4a-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3467.6 (NH–H), 3372.1 (NH–H), 2974.9 (CH), 2870.0 (CH), 1629.0 (–NH₂), 1484.7 (CH₂), 1431.1 (CH₂) cm^{–1}.

EI–MS m/z (%): 213 (100, [M]⁺), 184 (31, [C₁₂H₈NO]⁺).

C₁₃H₁₁NO₂ (213.23)	ber.:	C 73.23	H 5.20	N 6.57
	gef.:	C 72.87	H 5.21	N 6.63

6.4.1.3 Herstellung von 3–Isocyanat–5,7–dioxo–dibenzo[*a,c*]cyclohepten **55a**



Exp.–Nr.: AKM 122.

Der AAV4 folgend werden 222 mg (1.04 mmol, 1 Äq.) 5,7–Dioxa–dibenzo[*a,c*]cyclohepten–3–ylamin **56a** in 20 ml CHCl₃ und 20 ml ges. NaHCO₃–Lösung gelöst und mit 0.77 g (1.56 mmol, 1.5 Äq.) Phosgen–Lösung (1.93 M, 20%) umgesetzt. Es werden 239 mg (96%) 3–Isocyanat–5,7–dioxo–dibenzo[*a,c*]cyclohepten **55a** als hellgelbe Kristalle isoliert.

R_f = 0.47 (PE/EE = 7:1).

Schmp.: 53°C.

¹H–NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 5.564 (s, 6–H₂), 6.868 (d, 4–H), 6.926 (dd, 2–H), 7.129 (dd, 8–H), 7.206 (ddd, 10–H), 7.288 (ddd, 9–H), 7.600 (d, 1–H), 7.622 (dd, 11–H) ppm.

³*J*_{1,2} = 8.4 Hz, ³*J*_{8,9} = 8.0 Hz, ³*J*_{9,10} = 7.3 Hz, ³*J*_{10,11} = 7.9 Hz, ⁴*J*_{2,4} = 2.4 Hz, ⁴*J*_{8,10} = 1.4 Hz, ⁴*J*_{9,11} = 1.6 Hz.

¹³C–NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 95.55 (6–C), 117.20 (4–C), 120.82 (2–C), 121.05 (8–C), 124.72 (10–C), 125.29 (12–C), 126.04 (11b–C), 127.93 (11a–C),

128.58 (1-C), 129.09 (9-C), 129.78 (11-C), 133.77 (3-C), 155.89 (7a-C), 155.97 (4a-C) ppm.

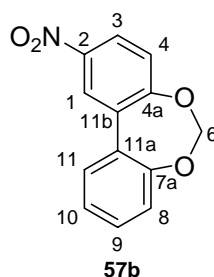
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2903.9 (CH), 2267.7 (N=C=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 239 (100, $[\text{M}]^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$ (239.23)	ber.: C 70.29	H 3.79	N 5.86
	gef.: C 70.31	H 3.85	N 5.79

6.4.2 Monomer 55b

6.4.2.1 Herstellung von 2-Nitro-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **57b**



Exp.-Nr.: AKM VP 07.

Analog der Literaturvorschrift^[178] werden 1.45 g (6.27 mmol, 1 Äq.) 5-Nitro-biphenyl-2,2'-diol **58b** und 577 mg (14.42 mmol, 2.3 Äq.) Natriumhydroxid in 35 ml DMSO gelöst. Es werden 7 ml (111.01 mmol, 17.7 Äq.) Dichlormethan hinzugefügt und das entstandene Gemisch für 3 h bei 120°C zum Rückfluss erhitzt. Dann wird die Reaktionslösung in 400 ml Wasser gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen viermal mit je 20 ml Wasser und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch Flashchromatographie gereinigt (100 g Kieselgel, PE/DMEA = 100:1; 220 ml; PE/EE/DMEA = 3:1:0.04, 480 ml). Es werden 499 mg (33%) 2-Nitro-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **57b** als farbloser Feststoff isoliert.

R_f = 0.65 (PE/EE = 1:1).

Schmp.: 88–89°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 5.629 (s, 6- H_2), 7.163 (dd, 8-H), 7.209 (d, 4-H), 7.286 (ddd, 10-H), 7.364 (ddd, 9-H), 7.803 (dd, 11-H), 8.129 (dd, 3-H), 8.652 (d, 1-H) ppm.

$^3J_{3,4}$ = 8.9 Hz, $^3J_{8,9}$ = 7.8 Hz, $^3J_{9,10}$ = 7.7 Hz, $^3J_{10,11}$ = 7.9 Hz, $^4J_{1,3}$ = 2.7 Hz, $^4J_{8,10}$ = 1.6 Hz, $^4J_{9,11}$ = 1.8 Hz.

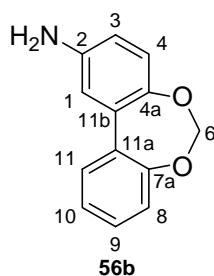
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K): δ = 97.61 (6-C), 121.12 (8-C), 121.87 (11-C), 124.02 (3-C), 125.23 (10-C), 125.32 (1-C), 126.20 (11a-C), 127.23 (11b-C), 128.88 (11-C), 130.04 (9-C), 143.92 (2-C), 157.47 (7a-C), 160.16 (4a-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1501.4 (N=O), 1357.0 (N=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 243 (12, $[\text{M}]^+$), 213 (100, $[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_3]^+$), 167 (30, $[\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4]^+$).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_4$ (243.22)	ber.: C 62.20	H 3.73	N 5.76
	gef.: C 62.33	H 3.87	N 5.56

6.4.2.2 Herstellung von 5,7-Dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-2-ylamin **56b**



Exp.-Nr.: AKM NS 017.

Der AAV3 folgend werden 700 mg (2.8 mmol, 1 Äq.) 2-Nitro-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **57b** in 50 ml THF gelöst und mit 306 mg (0.29 mmol, 0.1 Äq.) Pd/C (10%) für 24 h unter eine H_2 -Atmosphäre gesetzt. Nach Flash-chromatographie (40 g Kieselgel, PE/EE/DMEA = 15:1:0.16, 320 ml; 7:1:0.08, 240 ml; 1:1:0.02, 400 ml) werden 600 mg (98%) 5,7-Dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-2-ylamin **56b** als farbloser Feststoff isoliert.

R_f = 0.16 (PE/EE = 5:1 + 1% DMEA).

Schmp.: 80–81°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 3.627 (s, NH₂), 5.560 (s, 6-H₂), 6.631 (dd, 3-H), 6.895 (d, 1-H), 6.961 (d, 4-H), 7.142 (dd, 8-H), 7.208 (td, 10-H), 7.300 (td, 9-H), 7.539 (dd, 11-H) ppm.

³J_{3,4} = 8.4 Hz, ³J_{8,9} = 8.0 Hz, ³J_{9,10} = 7.5 Hz, ³J_{10,11} = 7.7 Hz, ⁴J_{1,3} = 2.7 Hz, ⁴J_{8,10} = 1.4 Hz, ⁴J_{9,11} = 1.4 Hz.

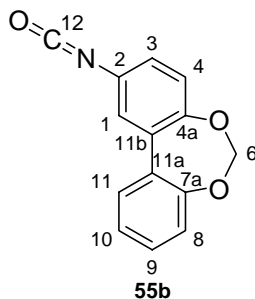
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 100.65 (6-C), 114.73 (1-C), 115.86 (3-C), 121.28 (8-C), 121.63 (4-C), 124.65 (10-C), 128.57 (11-C), 129.07 (9-C), 130.47 (11a-C), 131.47 (11b-C), 143.58 (2-C), 147.49 (4a-C), 154.47 (7a-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3424.4 (NH-H), 3351.6 (NH-H), 2956.2 (CH), 2881.2 (CH), 1624.2 (–NH₂), 1488.8 (CH₂) cm^{–1}.

EI-MS *m/z* (%): 213 (100, [M]⁺), 184 (31, [C₁₂H₈NO]⁺).

C₁₃H₁₁NO₂ (213.23)	ber.: C 73.23	H 5.20	N 6.57
	gef.: C 73.25	H 5.16	N 6.45

6.4.2.3 Herstellung von 2-Isocyanat-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **55b**



Exp.-Nr.: AKM NS 019.

Der AAV4 folgend werden 500 mg (2.35 mmol, 1 Äq.) 5,7-Dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-2-ylamin **56b** in 60 ml CHCl₃ und 60 ml ges. NaHCO₃-Lösung gelöst und mit 1.85 ml (3.52 mmol, 1.5 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung werden 547 mg (98%) 2-Isocyanat-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten **55b** als farblose Kristalle isoliert.

R_F = 0.47 (PE/EE = 5:1).

Schmp.: 63–67°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 5.575 (s, 6-H₂), 7.011 (dd, 3-H), 7.079 (d, 4-H), 7.149 (dd, 8-H), 7.232 (ddd, 10-H), 7.328 (ddd, 9-H), 7.356 (d, 1-H), 7.586 (dd, 11-H) ppm.

³J_{3,4} = 8.5 Hz, ³J_{8,9} = 8.0 Hz, ³J_{9,10} = 7.7 Hz, ³J_{10,11} = 7.9 Hz, ⁴J_{1,3} = 2.5 Hz, ⁴J_{8,10} = 1.4 Hz, ⁴J_{9,11} = 1.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 99.44 (6-C), 121.25 (8-C), 122.20 (4-C), 124.65 (1-C), 124.78 (12-C), 124.87 (10-C), 125.01 (3-C), 128.22 (11a-C), 128.67 (11-C), 129.64 (9-C), 129.83 (2-C), 130.52 (11b-C), 152.89 (4a-C), 155.49 (7a-C) ppm.

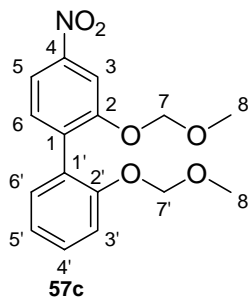
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924.1 (CH), 2249.4 (N=C=O) cm⁻¹.

EI-MS *m/z* (%): 239 (100, [M]⁺).

C ₁₄ H ₉ NO ₃ (239.23)	ber.:	C 70.29	H 3.79	N 5.86
	gef.:	C 70.24	H 3.84	N 5.76

6.4.3 Monomer 55c

6.4.3.1 Herstellung von 2,2'-Bis-methoxymethoxy-4-nitro-biphenyl 57c



Exp.-Nr.: AKM 093.

Der AAV2 folgend werden 436 mg (1.89 mmol, 1 Äq.) 4-Nitro-biphenyl-2,2'-diol **58a** und 1.04 g (7.54 mmol, 4 Äq.) K₂CO₃ in 22 ml Aceton (abs.) bei Raumtemperatur eine Stunde heftig gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt und es werden 0.43 ml (5.66 mmol, 3 Äq.) MOMCl zugefügt. Nach 21 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach Flashchromatographie (40 g Kieselgel, PE/EE = 12:1, 260 ml; 11:1, 480 ml; 9:1, 200 ml) werden 453 mg (75%) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-4-nitro-biphenyl **57c** als farblose Kristalle isoliert.

$R_F = 0.22$ (PE/EE = 5:1).

Schmp.: 71–73°C.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500 MHz, 300 K): $\delta = 3.236$ (s, 8'-H₃), 3.300 (s, 8-H₃), 5.111 (s, 7'-H₂), 5.255 (s, 7-H₂), 7.091 (dt, 5'-H), 7.22–7.24 (m, 3'-H, 6'-H), 7.383 (ddd, 4'-H), 7.481 (d, 6-H), 7.928 (dd, 5-H), 8.003 (d, 3-H) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.4$ Hz, $^3J_{3',4'} = 7.5$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.4$ Hz, $^3J_{5',6'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.3$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.7$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 125 MHz, 300 K): $\delta = 55.49$ (8'-C), 55.76 (8-C), 94.38 (7'-C), 94.63 (7-C), 109.29 (3-C), 114.95 (3'-C), 116.21 (5-C), 121.48 (5'-C), 126.41 (1'-C), 129.65 (4'-C), 130.66 (6'-C), 132.11 (6-C), 135.57 (1-C), 147.56 (4-C), 154.10 (2-C), 154.73 (2'-C) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): $\delta = 3.341$ (s, 8'-H₃), 3.383 (s, 8-H₃), 5.084 (s, 7'-H₂), 5.162 (s, 7-H₂), 7.094 ("dt", 5'-H), 7.213–7.256 (m, 3'-H, 6'-H), 7.369 (ddd, 4'-H), 7.400 (d, 6-H), 7.937 (dd, 5-H), 8.082 (d, 3-H) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.4$ Hz, $^3J_{3',4'} = 7.5$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.5$ Hz, $^3J_{5',6'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.3$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.7$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.8$ Hz.

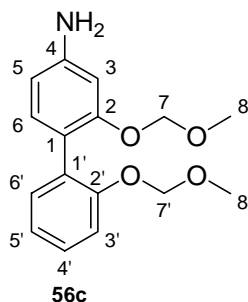
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): $\delta = 56.11$ (8'-C), 56.36 (8-C), 95.19 (7'-C), 95.32 (7-C), 110.40 (3-C), 115.39 (3'-C), 116.80 (5-C), 121.96 (5'-C), 127.04 (1'-C), 129.92 (4'-C), 131.00 (6'-C), 132.01 (6-C), 136.17 (1-C), 148.30 (4-C), 154.77 (2-C), 155.37 (2'-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2961.7$ (CH), 2902.3 (CH), 1521.4 (N=O), 1347.4 (N=O), 763.0 (1,2-disubst. Aromat) cm⁻¹.

EI-MS m/z (%): 319 (3, [M]⁺), 243 (100, [C₁₃H₉NO₄]⁺), 45 (90, [C₂H₅O]⁺).

C₁₆H₁₇NO₆ (319.31)	ber.:	C 60.18	H 5.37	N 4.39
	gef.:	C 60.48	H 5.39	N 4.30

6.4.3.2 Herstellung von 2,2'-Bis-methoxymethoxy-biphenyl-4-ylamin **56c**



Exp.-Nr.: AKM 104.

Der AAV3 folgend werden 400 mg (1.25 mmol, 1 Äq.) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-4-nitrobiphenyl **57c** in 5 ml THF gelöst und mit 66 mg (0.06 mmol, 0.05 Äq.) Pd/C (10%) für 1 h unter eine H₂-Atmosphäre gesetzt. Nach Flashchromatographie (25 g Kieselgel, PE/EE/DMEA = 3:1:0.04, 240 ml; 2:1:0.03, 210 ml) werden 340 mg (94%) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-biphenyl-4-ylamin **56c** als hellgelbes Öl isoliert.

$R_f = 0.08$ (PE/EE = 3:1+1% DMEA).

¹H-NMR (DMSO, 500 MHz, 300 K): $\delta = 3.235$ (s, 8-H₃), 3.252 (s, 8'-H₃), 4.694 (s, 7-H₂), 5.034 (s, 7'-H₂), 6.252 (dd, 5-H), 6.427 (d, 3-H), 6.806 (d, 6-H), 6.979 (dt, 5'-H), 7.107 (dd, 3'-H), 7.119 (dd, 6'-H), 7.208 (ddd, 4'-H) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, $^3J_{3',4'} = 8.2$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.4$ Hz, $^3J_{5',6'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.1$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.2$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.8$ Hz.

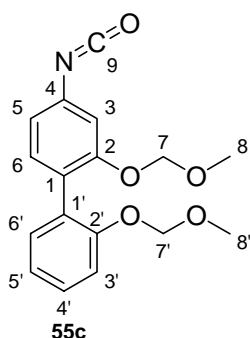
¹³C-NMR (DMSO, 125 MHz, 300 K): $\delta = 55.20$ (8-C), 55.33 (8'-C), 94.32 (7-C), 94.52 (7'-C), 100.94 (3-C), 107.30 (5-C), 115.25 (3'-C), 115.81 (1-C), 121.28 (5'-C), 127.51 (4'-C), 129.48 (1'-C), 131.33 (6-C), 131.63 (6'-C), 149.29 (4-C), 154.71 (2'-C), 155.19 (2-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3460.8$ (NH-H), 3371.5 (NH-H), 2955.4 (CH), 2896.6 (CH), 1621.4 (-NH₂), 1484.1 (CH₂), 1436.1 (CH₂), 1373.6 (-CH₃) cm⁻¹.

EI-MS m/z (%): 289 (100, [M]⁺), 213 (67, [C₁₃H₁₁NO₂]⁺), 184 (27, [C₁₂H₁₀NO]⁺), 45 (56, [C₂H₅O]⁺).

C₁₆H₁₉NO₄ (289.33)	ber.:	C 66.42	H 6.62	N 4.84
	gef.:	C 66.43	H 6.50	N 4.73

6.4.3.3 Herstellung von 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55c**



Exp.-Nr.: AKM 105.

Der AAV4 folgend werden 320 mg (1.11 mmol, 1 Äq.) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-biphenyl-4-ylamin **56c** in 20 ml CHCl_3 und 20 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gelöst und mit 0.82 g (1.66 mmol, 1.5 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) umgesetzt. Es werden 317 mg (91%) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55c** als farbloses Öl isoliert.

$R_f = 0.58$ (PE/EE = 3:1).

Schmp.: 128–129°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 3.354$ (s, 8'-H₃), 3.364 (s, 8-H₃), 5.059 (s, 7-H₂), 5.076 (s, 7'-H₂), 6.823 (dd, 5-H), 6.988 (d, 3-H), 7.071 (dt, 5'-H), 7.191 (d, 5-H), 7.18–7.22 (m, 3',6'-H₂), 7.324 (ddd, 4'-H) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, $^3J_{3',4'} = 8.4$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.4$ Hz, $^3J_{5',6'} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.1$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.2$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 55.02$ (8'-C), 56.11 (8-C), 95.29 (7-C, 7'-C), 112.29 (3-C), 115.58 (3'-C), 118.22 (5-C), 121.94 (5'-C), 124.83 (9-C), 127.00 (1-C), 128.21 (1'-C), 129.09 (4'-C), 131.52 (6'-C), 132.24 (6-C), 133.57 (4-C), 155.02 (2'-C), 155.68 (2-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2956.2$ (CH), 2903.5 (CH), 2266.5 (N=C=O), 1153.5, 996.6 (1,3-disubst. Aromat) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 315 (17, $[\text{M}]^+$), 239 (100, $[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3]^+$), 45 (53, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

C₁₇H₁₇NO₅ (315.32)

ber.: C 64.75

H 5.43

N 4.44

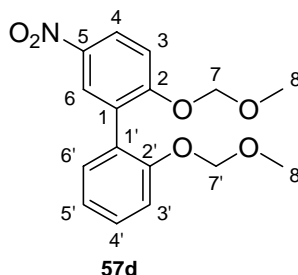
gef.: C 64.82

H 5.56

N 4.33

6.4.4 Monomer 55d

6.4.4.1 Herstellung von 2,2'-Bis-methoxymethoxy-5-nitro-biphenyl **57d**



Exp.-Nr.: AKM 188.

Der AAV2 folgend werden 4.80 g (20.76 mmol, 1 Äq.) 5-Nitro-biphenyl-2,2'-diol **58b** und 11.48 g (83.04 mmol, 4 Äq.) K₂CO₃ in 150 ml Aceton (abs.) bei Raumtemperatur für eine Stunde heftig gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt und 6.69 g (83.04 mmol, 4 Äq.) MOMCl hinzuge tropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach Flashchromatographie (380 g Kieselgel, PE/EE = 11:1, 1200 ml; 19:1, 1000 ml; 7:1, 2400 ml; 5:1, 1200 ml) werden 3.91 g (59%) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-5-nitro-biphenyl **57d** als blassgelbe Kristalle isoliert.

R_f = 0.37 (PE/EE = 2:1).

Schmp.: 70–72°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 3.352 (s, 8'-H₃), 3.398 (s, 8-H₃), 5.092 (s, 7'-H₂), 5.189 (s, 7-H₂), 7.090 (td, 5'-H), 7.22–7.25 (m, 3'-H, 6'-H), 7.298 (d, 3-H), 7.36 (ddd, 4'-H), 8.177 (d, 6-H), 8.210 (dd, 4-H) ppm.

³J_{3,4} = 9.0 Hz, ³J_{3',4'} = 7.8 Hz, ³J_{4',5'} = 7.3 Hz, ³J_{5',6'} = 7.5 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.8 Hz, ⁴J_{3',5'} = 1.8 Hz, ⁴J_{4',6'} = 1.8 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 56.14 (8'-C), 56.46 (8-C), 94.86 (7-C), 95.10 (7'-C), 114.38 (3-C), 115.23 (3'-C), 121.94 (5'-C), 124.80 (4-C), 126.64 (1'-

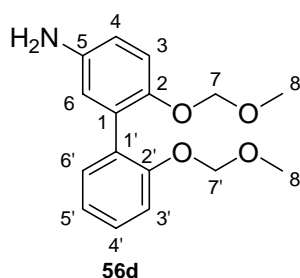
C), 127.47 (6-C), 129.63 (1-C), 129.82 (4'-C), 131.26 (6'-C), 142.05 (5-C), 154.87 (2'-C), 160.09 (2-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2916.0 (CH), 1761.4, 1585.8 (N=O), 1342.2 (N=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 319 (4, $[\text{M}]^+$), 243 (17, $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_4]^+$), 45 (86, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (319.31)	ber.:	C 60.18	H 5.37	N 4.39
	gef.:	C 60.25	H 5.43	N 4.34

6.4.4.2 Herstellung von 5-Amino-biphenyl-2,2'-diol **56d**



Exp.-Nr.: AKM 196.

Der AAV3 folgend werden 3.40 g (10.65 mmol, 1 Äq.) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-5-nitro-biphenyl **57d** in 50 ml THF gelöst und mit 283 mg (0.27 mmol, 0.025 Äq.) Pd/C (10%) für 3 d unter eine H_2 -Atmosphäre gesetzt. Nach DC-Kontrolle filtriert man über Celite. Es werden 3.36 g (quant.) 5-Amino-biphenyl-2,2'-diol **56d** als farbloser Feststoff isoliert.

R_f = 0.08 (PE/EE = 2:1).

Schmp.: 53–54°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 3.260 (s, 8- H_3), 3.359 (s, 8'- H_3), 4.889 (s, 7- H_2), 5.065 (s, 7'- H_2), 6.605 (d, 6-H), 6.634 (dd, 4-H), 7.015 (d, 3-H), 7.046 (td, 5'-H), 7.191 (dd, 3'-H), 7.231 (dd, 6'-H), 7.284 (ddd, 4'-H) ppm.

$^3J_{3,4}$ = 8.6 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 8.3 Hz, $^3J_{4',5'}$ = 7.6 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 7.5 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.9 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.2 Hz, $^4J_{4',6'}$ = 1.8 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 55.83 (8-C), 56.00 (8'-C), 95.45 (7'-C), 96.71 (7-C), 115.43 (4-C), 115.89 (3'-C), 118.41 (3-C), 118.46 (6-C), 121.95 (5'-

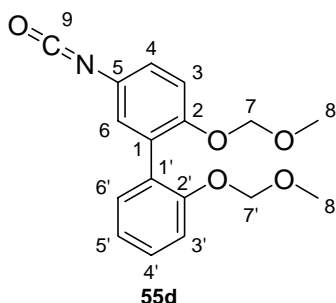
C), 128.75 (4'-C), 129.48 (1'-C), 130.83 (1-C), 131.55 (6'-C), 141.29 (5-C), 148.08 (2-C), 155.01 (2'-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3417.7 (NH-H), 3345.8 (NH-H), 2961.1 (CH), 2903.8 (CH), 1625.8 (–NH₂), 1504.2, 1488.6 (CH₂) cm⁻¹.

EI-MS m/z (%): 289 (48, [M]⁺), 213 (90, [C₁₃H₁₁NO₂]⁺), 45 (100, [C₂H₅O]⁺).

C₁₆H₁₉NO₄ (289.33)	ber.:	C 66.42	H 6.62	N 4.84
	gef.:	C 66.40	H 6.64	N 4.73

6.4.4.3 Herstellung von 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55d**



Exp.-Nr.: AKM 206.

Der AAV4 folgend werden 3.30 g (11.41 mmol, 1 Äq.) 5-Amino-biphenyl-2,2'-diol **56d** in 100 ml CHCl₃ und 100 ml ges. NaHCO₃-Lösung gelöst und mit 9.00 ml (17.11 mmol, 1.5 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung werden 3.35 g (93%) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55d** als hellgelbes Öl isoliert.

R_f = 0.46 (PE/EE = 2:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 3.306 (s, 8-H₃), 3.343 (s, 8'-H₃), 5.007 (s, 7-H₂), 5.066 (s, 7'-H₂), 7.00–7.02 (m, 4-H, 6-H), 7.047 (td, 5'-H), 7.13–7.15 (m, 3-H), 7.19–7.21 (m, 3'-H, 6'-H), 7.304 (ddd, 4'-H) ppm.

$^3J_{3',4'} = 8.3$ Hz, $^3J_{4',5'} = 7.3$ Hz, $^3J_{5',6'} = 8.5$ Hz, $^4J_{4',6'} = 1.8$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.2$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 55.96 (8-C), 55.97 (8'-C), 95.22 (7'-C), 95.51 (7-C), 115.50 (3'-C), 116.69 (3-C), 121.88 (5'-C), 124.56 (6-C), 127.08 (1-C), 127.72 (4-C), 127.81 (1'-C), 129.24 (4'-C), 130.63 (5-C), 131.32 (6'-C), 152.89 (2-C), 154.86 (2'-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2955.5, 2902.7 (CH), 2268.7 (N=C=O) cm^{-1} .

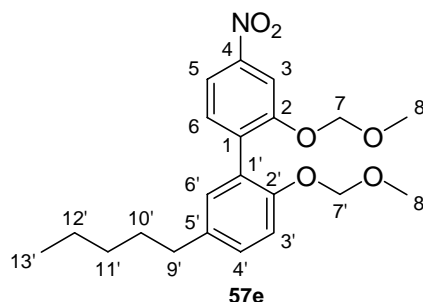
EI-MS m/z (%): 315 (3, $[\text{M}]^+$), 239 (56, $[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3]^+$), 45 (100, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

C₁₇H₁₇NO₅ (315.32) ber.: C 64.75 H 5.43 N 4.44

gef.: C 64.61 H 5.51 N 4.39

6.4.5 Monomer 55e

6.4.5.1 Herstellung von 2,2'-Bis-methoxymethoxy-4-nitro-5'-pentyl-biphenyl 57e



Exp.-Nr.: AKM 277.

Der AAV2 folgend werden 2.97 g (9.86 mmol, 1 Äq.) 4-Nitro-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **58c** und 5.45 g (39.45 mmol, 4 Äq.) K_2CO_3 in 30 ml Aceton (abs.) bei Raumtemperatur für eine Stunde heftig gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt und 3.0 ml (39.45 mmol, 4 Äq.) MOMCl hinzuge tropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach Flashchromatographie (275 g Kieselgel, PE/EE = 13:1, 1400 ml; 11:1, 2400 ml) werden 2.50 g (65%) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-4-nitro-5'-pentyl-biphenyl **57e** als gelbes Öl isoliert.

R_f = 0.42 (PE/EE = 5:1).

¹H-NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 0.86–0.91 (m, 13'-H₃), 1.31–1.35 (m, 11'-H₂, 12'-H₂), 1.59–1.65 (m, 10'-H₂), 2.56–2.61 (m, 9'-H₂), 3.324 (s, 8'-H₃), 3.387 (s, 8-H₃), 5.043 (s, 7'-H₂), 5.161 (s, 7-H₂), 7.029 (d, 6'-H), 7.140 (d, 3'-H), 7.170 (dd, 4'-H), 7.402 (d, 6-H), 7.932 (dd, 5-H), 8.074 (d, 3-H) ppm.

$^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 8.5 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^4J_{4',6'}$ = 2.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 14.16 (13'-C), 22.66 (12'-C), 31.37 (10'-C), 31.60 (11'-C), 35.18 (9'-C), 56.05 (8'-C), 56.34 (8-C), 95.34 (7-C), 95.45 (7'-C),

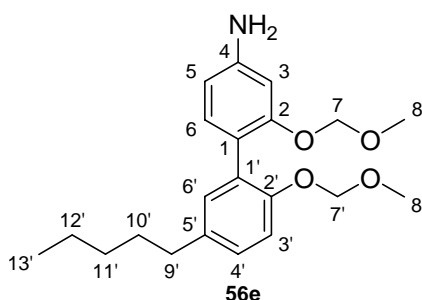
110.43 (3-C), 115.46 (3'-C), 116.78 (5-C), 126.82 (1'-C), 129.68 (4'-C), 130.86 (6'-C), 132.06 (6-C), 136.50 (1-C), 136.51 (5'-C), 148.20 (4-C), 152.78 (2'-C), 155.37 (2-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2952.6 (CH), 2930.0 (CH), 1757.2, 1521.4 (N=O), 1347.4 (N=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 389 (6, $[\text{M}]^+$), 313 (100, $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4]^+$), 256 (37, $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_4]^+$), 45 (86, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ (389.44)	ber.:	C 64.77	H 6.99	N 3.60
	gef.:	C 64.70	H 6.99	N 3.79

6.4.5.2 Herstellung von 2,2'-Bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl-4-ylamin **56e**



Exp.-Nr.: AKM 278 + 279.

Der AAV3 folgend werden 1.22 g (3.14 mmol, 1 Äq.) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-4-nitro-5'-pentyl-biphenyl **57e** in 20 ml THF gelöst und mit 333 mg (0.31 mmol, 0.1 Äq.) Pd/C (10%) für 24 h unter eine H_2 -Atmosphäre gesetzt. Nach Flashchromatographie (50 g Kieselgel, PE/EE/DMEA = 7:1:0.08, 1360 ml) werden 1.04 g (92%) 4-Amino-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **56e** als farbloses Öl isoliert.

R_f = 0.05 (PE/EE = 5:1 + 1% DMEA).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 0.86–0.91 (m, 13'- H_3), 1.30–1.34 (m, 11'- H_2 , 12'- H_2), 1.57–1.63 (m, 10'- H_2), 2.53–2.58 (m, 9'- H_2), 3.338 (s, 8'- H_3), 3.342 (s, 8- H_3), 5.008 (s, 7'- H_2), 5.016 (s, 7- H_2), 6.391 (dd, 5-H), 6.578 (d, 3-H), 7.028 (d, 6-H), 7.05–7.10 (m, 3'-H, 4'-H, 6'-H) ppm.

$^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz.

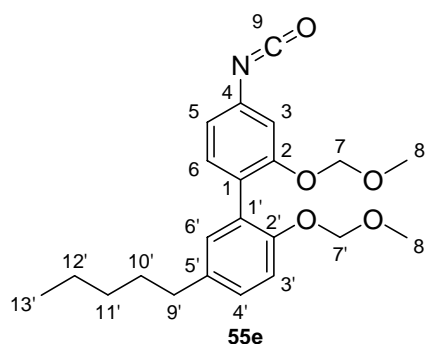
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): δ = 14.16 ($13'\text{-C}$), 22.67 ($12'\text{-C}$), 31.37 ($10'\text{-C}$), 31.65 ($11'\text{-C}$), 35.25 ($9'\text{-C}$), 55.90 ($8'\text{-C}$, 8-C), 95.36 (7-C), 95.73 ($7'\text{-C}$), 103.01 (3-C), 108.78 (5-C), 115.98 ($3'\text{-C}$), 119.68 (1-C), 127.98 ($4'\text{-C}$), 129.27 ($1'\text{-C}$), 131.97 (6-C), 132.24 ($6'\text{-C}$), 136.34 ($5'\text{-C}$), 147.19 (4-C), 153.26 ($2'\text{-C}$), 155.93 (2-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3461.0 (NH-H), 3371.9 (NH-H), 2955.2 (CH), 2928.5 (CH), 1621.0 (-NH_2), 1491.5 (CH_2) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 359 (98, $[\text{M}]^+$), 283 (100, $[\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2]^+$), 226 (33, $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2]^+$), 45 (67, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (359.46)	ber.:	C 70.17	H 8.13	N 3.90
	gef.:	C 69.89	H 8.23	N 4.07

6.4.5.3 Herstellung von 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e**



Exp.-Nr.: AKM 355.

Der AAV4 folgend werden 1.65 g (4.60 mmol, 1 Äq.) 4-Amino-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **56e** in 60 ml CHCl_3 und 60 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gelöst und mit 3.63 ml (6.90 mmol, 1.5 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) umgesetzt. Es werden 1.73 g (98%) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** als hellgelbes Öl isoliert.

R_f = 0.42 (PE/EE = 5:1).

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): δ = 0.887 (m, $13'\text{-H}_3$), 1.31–1.34 (m, $11'\text{-H}_2$, $12'\text{-H}_2$), 1.58–1.64 (m, $10'\text{-H}_2$), 2.566 (m, $9'\text{-H}_2$), 3.324 (s, $8'\text{-H}_3$), 3.353 (s, 8-H_3), 5.020 (s, $7'\text{-H}_2$), 5.043 (s, 7-H_2), 6.803 (dd, 5-H), 6.966 (d, 3-H), 7.02–7.03 (m, $6'\text{-H}$), 7.10–7.11 (m, $3'\text{-H}$, $4'\text{-H}$) ppm.

$^3J_{5,6} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.0 \text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 14.17$ ($13'\text{-C}$), 22.68 ($12'\text{-C}$), 31.38 ($10'\text{-C}$), 31.64 ($11'\text{-C}$), 35.22 ($9'\text{-C}$), 55.97 ($8'\text{-C}$), 56.10 (8-C), 95.32 (7-C), 95.56 ($7'\text{-C}$), 112.34 (3-C), 115.67 ($3'\text{-C}$), 118.21 (5-C), 124.81 (9-C), 127.30 (1-C), 129.97 ($1'\text{-C}$), 128.84 ($4'\text{-C}$), 131.43 ($6'\text{-C}$), 132.30 (6-C), 133.45 (4-C), 136.43 ($5'\text{-C}$), 153.02 ($2'\text{-C}$), 155.69 (2-C) ppm.

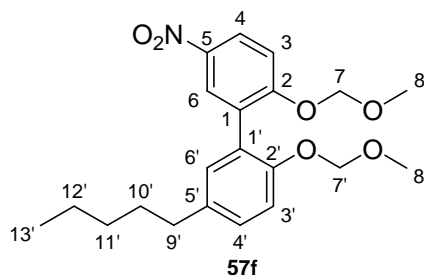
IR (Film): $\tilde{\nu} = 2930.3$ (CH), 2268.0 (N=C=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 385 (4, $[\text{M}]^+$), 309 (25, $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_3]^+$), 45 (100, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_5$ (385.45)	ber.: C 68.55	H 7.06	N 3.63
	gef.: C 68.62	H 7.15	N 3.72

6.4.6 Monomer 55f

6.4.6.1 Herstellung von 2,2'-Bis-methoxymethoxy-5-nitro-5'-pentyl-biphenyl 57f



Exp.-Nr.: AKM 251.

Der AAV2 folgend werden 3.39 g (9.83 mmol, 1 Äq.) 5-Nitro-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **58d** und 5.43 g (39.31 mmol, 4 Äq.) K_2CO_3 in 100 ml Aceton (abs.) bei Raumtemperatur für eine Stunde heftig gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt und 3.0 ml (39.31 mmol, 4 Äq.) MOMCl hinzuge tropft. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach Flashchromatographie (85 g Kieselgel, PE/EE = 14:1, 1800 ml) werden 3.02 g (79%) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-5-nitro-5'-pentyl-biphenyl **57f** als hellgelber Feststoff isoliert. Als Nebenprodukt entstehen 0.28 g (8%) 2'-Methoxymethoxy-4'-nitro-5-pentyl-biphenyl-2-ol als gelbes Öl.

$R_f = 0.48$ (PE/EE = 2:1).

Schmp.: 52–53°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 0.87–0.92 (m, 13'-H₃), 1.31–1.35 (m, 11'-H₂, 12'-H₂), 1.59–1.65 (m, 10'-H₂), 2.56–2.61 (m, 9'-H₂), 3.335 (s, 8'-H₃), 3.404 (s, 8-H₃), 5.052 (s, 7'-H₂), 5.190 (s, 7-H₂), 7.046 (d, 6'-H), 7.13–7.18 (m, 3'-H, 4'-H), 7.290 (d, 3-H), 8.174 (d, 6-H), 8.201 (dd, 4-H) ppm.

³J_{3,4} = 9.0 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.9 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.1 Hz.

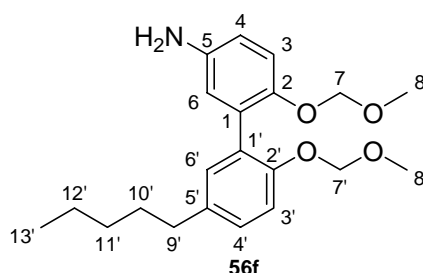
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 14.18 (13'-C), 22.67 (12'-C), 31.39 (10'-C), 31.63 (11'-C), 35.19 (9'-C), 56.08 (8'-C), 56.45 (8-C), 94.87 (7-C), 95.35 (7'-C), 114.37 (3-C), 115.28 (3'-C), 124.70 (4-C), 126.43 (1'-C), 127.49 (6-C), 129.57 (4'-C), 129.94 (1-C), 131.12 (6'-C), 136.51 (5'-C), 142.04 (5-C), 152.88 (2'-C), 160.13 (2-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956.9 (CH), 2928.9 (CH), 1740.2, 1580.3, 1338.9 (N=O) cm⁻¹.

EI-MS *m/z* (%): 389 (7, [M]⁺), 313 (59, [C₁₈H₁₉NO₄]⁺), 256 (28, [C₁₄H₁₀NO₄]⁺), 45 (100, [C₂H₅O]⁺).

C₂₁H₂₇NO₆ (389.44)	ber.:	C 64.77	H 6.99	N 3.60
	gef.:	C 64.76	H 6.93	N 3.54

6.4.6.2 Herstellung von 5-Amino-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **56f**



Exp.-Nr.: AKM 252.

Der AAV3 folgend werden 350 mg (0.90 mmol, 1 Äq.) 2,2'-Bis-methoxymethoxy-5-nitro-5'-pentyl-biphenyl **57f** in 5 ml THF gelöst und mit 96 mg (0.05 mmol, 0.1 Äq.) Pd/C (10%) für 19 h unter eine H₂-Atmosphäre gesetzt. Nach Flashchromatographie (55 g Kieselgel, PE/EE/DMEA = 10:1:0.11, 220 ml; PE/EE/DMEA = 4:1:0.05, 250 ml) werden 314 mg (97%) 5-Amino-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **56f** als orangefarbenes Öl isoliert.

$R_f = 0.18$ (PE/EE = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.86\text{--}0.91$ (m, $13'\text{-H}_3$), $1.30\text{--}1.34$ (m, $11'\text{-H}_2$, $12'\text{-H}_2$), $1.57\text{--}1.63$ (m, $10'\text{-H}_2$), $2.53\text{--}2.59$ (m, $9'\text{-H}_2$), 3.263 (s, 8-H_3), 3.344 (s, $8'\text{-H}_3$), 4.889 (s, 7-H_2), 5.025 (s, $7'\text{-H}_2$), $6.61\text{--}6.64$ (m, 4-H , 6-H), 7.008 (d, 3-H), $7.05\text{--}7.11$ (m, $3'\text{-H}$, $4'\text{-H}$, $6'\text{-H}$) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

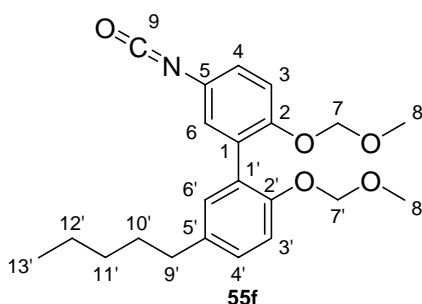
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 14.17$ ($13'\text{-C}$), 22.67 ($12'\text{-C}$), 31.38 ($10'\text{-C}$), 31.63 ($11'\text{-C}$), 35.22 ($9'\text{-C}$), 55.83 (8-C), 55.94 ($8'\text{-C}$), 95.74 ($7'\text{-C}$), 96.75 (7-C), 115.35 (4-C), 116.02 ($3'\text{-C}$), 118.51 (3-C), 118.52 (6-C), 128.50 ($4'\text{-C}$), 129.24 ($1'\text{-C}$), 131.12 (1-C), 131.48 ($6'\text{-C}$), 136.43 ($5'\text{-C}$), 141.29 (5-C), 148.07 (2-C), 152.98 ($2'\text{-C}$) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3446.5$ (NH-H), 3365.0 (NH-H), 2955.1 (CH), 2928.8 (CH), 1622.3 ($-\text{NH}_2$), 1503.9 (CH_2) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 359 (31, $[\text{M}]^+$), 283 (100, $[\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2]^+$), 184 (40, $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2]^+$), 45 (38, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (359.46)	ber.:	C 70.17	H 8.13	N 3.90
	gef.:	C 69.88	H 8.18	N 3.85

6.4.6.3 Herstellung von 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55f**



Exp.-Nr.: AKM 305.

Der AAV4 folgend werden 490 mg (1.36 mmol, 1 Äq.) 5-Amino-5'-pentyl-biphenyl-2,2'-diol **56f** in 25 ml CHCl_3 und 25 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gelöst und mit 1.08 ml (2.05 mmol, 1.5 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20%) umgesetzt. Es werden 522 mg

(99%) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55f** als gelbes Öl isoliert.

$R_f = 0.59$ (PE/EE = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K): $\delta = 0.87\text{--}0.92$ (m, $13'\text{-H}_3$), $1.30\text{--}1.34$ (m, $11'\text{-H}_2$, $12'\text{-H}_2$), $1.58\text{--}1.64$ (m, $10'\text{-H}_2$), $2.55\text{--}2.60$ (m, $9'\text{-H}_2$), 3.324, 3.341 (s, 8-H_3 , s, $8'\text{-H}_3$), 5.019, 5.038 (s, $7'\text{-H}_2$, s, 7-H_2), 6.99–7.00 (m, 6-H), 7.013 (m, 4-H), 7.017–7.022 (m, $6'\text{-H}$), 7.09–7.12 (m, $3'\text{-H}$, $4'\text{-H}$), 7.13–7.15 (m, 3-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K): $\delta = 14.18$ ($13'\text{-C}$), 22.68 ($12'\text{-C}$), 31.40 ($10'\text{-C}$), 31.65 ($11'\text{-C}$), 35.22 ($9'\text{-C}$), 56.01, 56.05 ($8'\text{-C}$, 8-C), 95.57, 95.63 (7-C , $7'\text{-C}$), 115.66 ($3'\text{-C}$), 116.84 (3-C), 124.51 (6-C), 127.14, 127.64 (1-C , $1'\text{-C}$), 127.84 (4-C), 129.06 ($4'\text{-C}$), 130.99 (5-C), 131.28 ($6'\text{-C}$), 136.47 ($5'\text{-C}$), 152.90 (2-C), 152.95 ($2'\text{-C}$) ppm.

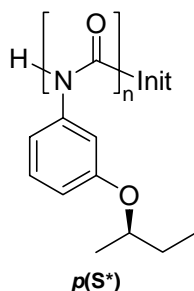
IR (Film): $\tilde{\nu} = 2955.7$, 2928.8 (CH), 2265.9 (N=C=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 385 (5, $[\text{M}]^+$), 309 (100, $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_3]^+$), 45 (70, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_5$ (385.45)	ber.: C 68.55	H 7.06	N 3.63
	gef.: C 68.52	H 7.31	N 3.56

6.5 Anionische Polymerisationen

6.5.1 Homopolymerisation von 3-[(*R*)-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat **S***



Exp.-Nr.: AKM 357.

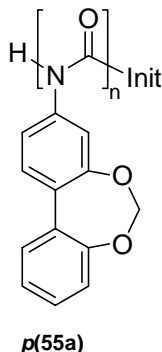
Gemäß der AAV5 werden 0.207 g (1.08 mmol, 1 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.22 ml (0.022 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.097 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 2.2 ml (0.22 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu. Die Lösung wird in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Es werden 102 mg (49%) farbloser Feststoff isoliert.

GPC (THF, PS-Std): $M_w = 21300 \text{ g/mol}$, $M_n = 18400 \text{ g/mol}$, $M_p = 19900 \text{ g/mol}$, PDI = 1.16.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
$c = 1.00$ in THF	-837.2	-880.0	-1022.4	-2002.5	-3952.2
$c = 1.00$ in DCM	-866.8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

6.5.2 Polymerisation von Monomer 55a

6.5.2.1 Homopolymerisation von 3-Isocyanat-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]-cyclohepten 55a



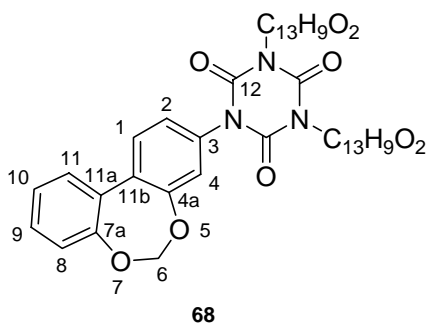
Exp.-Nr.: AKM 143.

Gemäß AAV5 werden 239 mg (1.00 mmol, 1 Äq) 3-Isocyanat-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]-cyclohepten **55a** in 2 ml abs. THF vorgelegt und bei -95°C mit 0.14 ml (0.02 mmol, 0.02 Äq) der Initiator-Lösung versetzt. Es ist keine Veränderung beobachtbar. Nach 2 h in der Kälte werden 2 ml 0.1 M methanolische HCl hinzugefügt. Die Lösung wird für eine Stunde bei -95°C gerührt und dann in 50 ml MeOH gegossen, wobei 213 mg eines weiß-gelben Niederschlags ausfallen. Die Analyse dieses Feststoffes ergibt, dass neben dem Polymer ***p*(55a)** auch das Trimer **68**, 1,3,5-Tris-(5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-3-yl)-[1,3,5]-triazinan-2,4,6-trion, entstanden ist.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 4.59–5.45 (m, O-CH₂-O), 6.76–7.61 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2909.5 (CH), 1718.4 (C=O) cm⁻¹.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 17300 g/mol, M_n = 10300 g/mol, M_p = 18400 g/mol; PDI = 1.68.



¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 5.594 (s, 6-H₂), 7.133 (dd, 8-H), 7.16–7.22 (m, 4-H, 10-H), 7.254 (dd, 2-H), 7.304 (ddd, 9-H), 7.648 (dd, 11-H), 7.776 (d, 1-H) ppm.

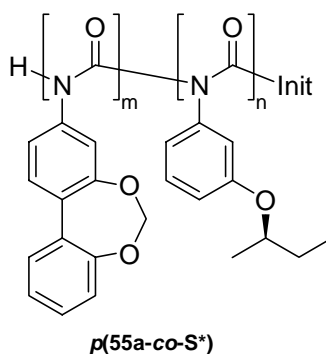
$$^3J_{1,2} = 8.5 \text{ Hz}, ^3J_{8,9} = 8.0 \text{ Hz}, ^3J_{9,10} = 7.5 \text{ Hz}, ^3J_{10,11} = 8.0 \text{ Hz}, ^4J_{2,4} = 2.1 \text{ Hz}, ^4J_{8,10} = 1.3 \text{ Hz}, ^4J_{9,11} = 1.6 \text{ Hz}.$$

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K): δ = 98.85 (6-C), 121.082 (8-C), 121.41 (4-C), 124.24 (2-C), 124.68 (10-C), 127.74 (11a-C), 129.07 (11-C), 129.53 (1-C, 9-C), 130.01 (11b-C), 133.43 (3-C), 148.38 (12-C), 155.88 (4a-C, 7a-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924.5$ (CH), 1710.4 (C=O) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 717 (100, $[M]^+$), 239 (39, $[C_{14}H_9NO_3]^+$).

6.5.2.2 Copolymerisation von 3-Isocyanat-5,7-dioxa-dibenzo[*a,c*]-cyclohepten **55a** und (*R*)-3BOPIC **S***



Exp.-Nr.: AKM 232.

Gemäß der AAV5 werden 0.275 g (1.15 mmol, 1 Äq.) 3-Isocyanato-5,7-dioxadibenzo[*a,c*]-cyclohepten **55a** und 0.072 g (0.38 mmol, 0.33 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 5 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.17 ml (0.03 mmol,

0.02 Äq.) Lithium–Piperidid–Lösung (0.182 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 3.1 ml (0.31 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine weiß–gelbe Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Produkt fällt als 134 mg (39%) weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.48–1.69 (m, CH_3 , CH_2), 4.71–5.37 (brs, O– CH_2 –O), 6.00–7.60 (m, Ar–H) ppm.

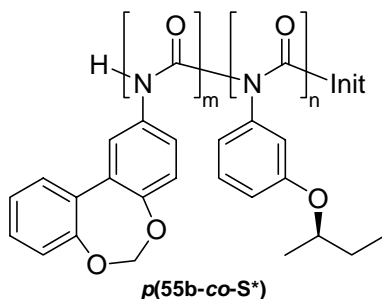
GPC (THF, PS–Std): M_w = 4500 g/mol, M_n = 3500 g/mol, M_p = 4300 g/mol; PDI = 1.68.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 75 : 25 gef.: 75 : 25

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.98 in THF	–4.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

6.5.3 Polymerisation von Monomer **55b**

6.5.3.1 Copolymerisation von 2–Isocyanat–5,7–dioxo–dibenzo[*a,c*]cyclohepten **55b** und (*R*)-3BOPIC **S***



Exp.–Nr.: AKM 257.

Gemäß AAV5 werden 0.262 g (1.10 mmol, 1 Äq.) 2–Isocyanat–5,7–dioxo–dibenzo[*a,c*]cyclohepten **55b** und 0.085 g (0.44 mmol, 0.41 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei –95°C durch Zugabe von 0.19 ml (0.03 mmol, 0.02 Äq.) Lithium–Piperidid–Lösung (0.161 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2.5 h gibt man 3.1 ml (0.66 mmol) 0.1 M HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 285 mg (82%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.69–1.48 (m, CH₃, CH₂), 3.58–3.88 (m, CH₃-CH), 4.53–5.36 (m, O-CH₂-O), 5.85–7.15 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2969.0, 2883.1 (CH), 1735.9 (C=O), 1284.9, 1186.1 (COC) cm⁻¹.

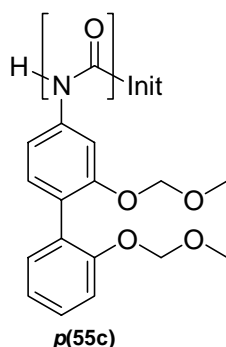
GPC (THF, PS-Std): M_w = 13700 g/mol, M_n = 8700 g/mol, M_p = 14600 g/mol; PDI = 1.57.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 71 : 29 gef.: 80 : 20

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.01 in THF	+46.1	+48.1	+56.0	+109.2	+219.4
c = 1.02 in DCM	+0.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

6.5.4 Polymerisation von Monomer 55c

6.5.4.1 Homopolymerisation von 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl 55c



Exp.-Nr.: AKM 149.

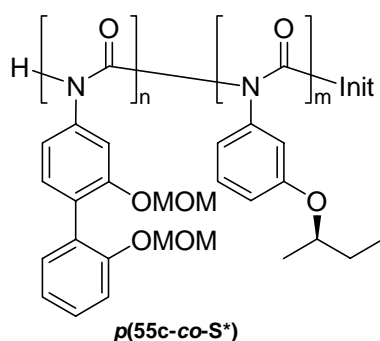
Gemäß AAV5 werden 0.251 g (0.80 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55c** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.11 ml (0.016 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.147 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 90 min gibt man 1.6 ml (0.16 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 89 mg (35%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300yK): δ = 3.05–3.35 (O-CH₃), 4.46–4.99 (O-CH₂-O), 6.00–7.31 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3069.0 (CH Aromat), 2954.8, 2913.8 (CH), 1750.6 (C=O) cm^{-1} .

GPC (THF, PS-Std): M_w = 23000 g/mol, M_n = 11500 g/mol, M_p = 22900 g/mol;
PDI = 2.00.

6.5.4.2 Copolymerisation von 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55c** und (*R*)-3BOPIC **S***



Exp.-Nr.: AKM 164.

Gemäß AAV5 werden 0.529 g (1.68 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55c** und 0.137 g (0.72 mmol, 0.43 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 3 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -93.5°C durch Zugabe von 0.24 ml (0.034 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.140 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 90 min gibt man 3.4 ml (0.34 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 552 mg (65%) weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.64–1.63 (m, CH_3 , CH_2), 3.00–3.52 (br s, O- CH_3), 3.60–3.99 (m, CH_3 -CH), 4.46–5.23 (m, O- CH_2 -O), 5.71–7.39 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3184.9 (OH), 1735.4 (C=O) cm^{-1} .

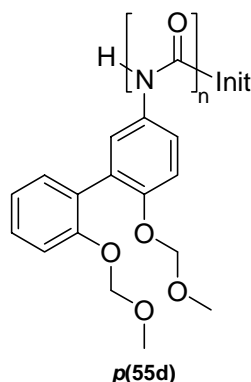
GPC (THF, PS-Std): M_w = 33300 g/mol, M_n = 20800 g/mol, M_p = 36600 g/mol;
PDI = 1.60.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 70 : 30 gef.: 70 : 30

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.03 in THF	-44.8	-47.0	-54.5	-104.5	-200.1
c = 1.02 in DCM	-225.8	-237.2	-275.5	-538.8	-1052.3

6.5.5 Polymerisation von Monomer 55d

6.5.5.1 Homopolymerisation von 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl 55d



Exp.-Nr.: AKM 210.

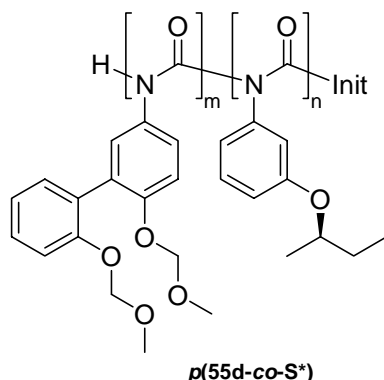
Gemäß der AAV5 werden 0.393 g (1.25 mmol, 1 Äq.) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55d** in 3 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -97°C durch Zugabe von 0.20 ml (0.025 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.127 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 3 h gibt man 2.5 ml (0.251 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 Minuten in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 264 mg (67%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 3.09–3.55 (m, O-CH₃), 4.55–5.23 (m, O-CH₂-O), 6.05–7.45 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956.7, 2900.9 (CH), 1746.4 (C=O) cm⁻¹.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 19800 g/mol, M_n = 11700 g/mol, M_p = 24700 g/mol; PDI = 1.69.

6.5.5.2 Copolymerisation von 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55d** und (*R*)-3BOPIC **S***



Exp.-Nr.: AKM 224

Gemäß der AAV5 werden 0.490 g (1.55 mmol, 1 Äq.) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55d** und 0.076 g (0.40 mmol, 0.26 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 3 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.30 ml (0.04 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.128 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 3.9 ml (0.39 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 260 mg (46%) weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.43–1.70 (m, CH_3 , CH_2), 2.65–3.07 (m, CH_2), 3.08–3.59 (br s, O-CH_3), 3.59–4.06 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 4.11–5.33 (m, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 5.67–7.39 (m, Ar-*H*) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966.3 (CH), 1744.6 (C=O) cm^{-1} .

GPC (THF, PS-Std): M_w = 14600 g/mol, M_n = 9700 g/mol, M_p = 14400 g/mol; PDI = 1.51.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 80 : 20 gef.: 79 : 21

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.01 in THF	+285.2	+300.1	+349.2	+706.0	+1478.3
c = 1.01 in DCM	+186.0	+195.8	+229.4	+229.4	+229.4

Exp.-Nr.: AKM 207 (Eingesetztes Verhältnis Sergeant/Soldier ist 34/66)

Gemäß der AAV5 werden 0.402 g (1.28 mmol, 1 Äq.) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55d** und 0.126 g (0.66 mmol, 0.52 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 3 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -97°C durch Zugabe von 0.31 ml (0.04 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.127 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 3 h gibt man 3.9 ml (0.39 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich kurzzeitig eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 342 mg (65%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.68–1.45 (m, CH₃, CH₂), 2.72–3.00 (m, CH₂), 3.11–3.44 (br s, O-CH₃), 3.64–3.97 (m, CH₃-CH), 4.61–5.29 (m, O-CH₂-O), 5.70–7.19 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2969.0, 2939.7 (CH), 1745.4 (C=O) cm⁻¹.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 21000 g/mol, M_n = 12000 g/mol, M_p = 19000 g/mol; PDI = 1.75.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 66 : 34 gef.: 69 : 31

Drehwert:	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_{578}^{25}$	$[\alpha]_{546}^{25}$	$[\alpha]_{436}^{25}$	$[\alpha]_{365}^{25}$
c = 1.02 in THF	+289.6	+304.3	+354.3	+705.6	+1498.1
c = 1.01 in DCM	+137.1	+144.6	+169.1	+345.7	+738.8

Exp.-Nr.: AKM 225

Gemäß der AAV5 werden 0.418 g (1.33 mmol, 1 Äq.) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-biphenyl **55d** und 0.168 g (0.88 mmol, 0.66 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 3 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.35 ml (0.04 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.128 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 4.4 ml (0.44 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 347 mg (59%) weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.47–1.69 (m, CH_3 , CH_2), 2.64–3.07 (m, CH_2), 3.07–3.56 (brs, O-CH_3), 3.59–4.05 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 4.52–5.30 (m, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 5.61–7.31 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970.8, 2935.3 (CH), 1744.5 (C=O) cm^{-1} .

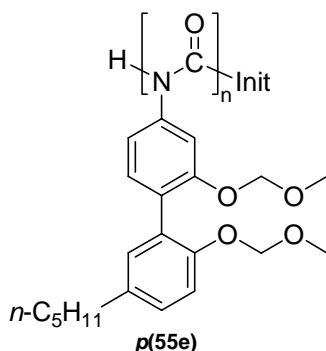
GPC (THF, PS-Std): M_w = 15000 g/mol, M_n = 10200 g/mol, M_p = 14500 g/mol; PDI = 1.47.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 60 : 40 gef.: 63 : 37

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	+293.1	+308.9	+361.0	+726.4	+1500.0
c = 1.03 in DCM	+75.8	+79.6	+93.3	+193.3	+423.5

6.5.6 Polymerisation von Monomer 55e

6.5.6.1 Homopolymerisation von 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl 55e



Exp.-Nr.: AKM 429.

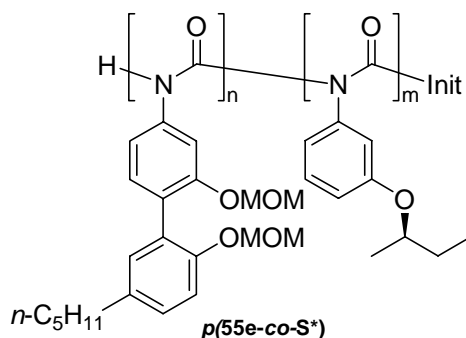
Gemäß der AAV5 werden 0.879 g (2.28 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** in 1.5 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.29 ml (0.046 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.158 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 4.6 ml (0.46 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 5 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 621 mg (71%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.68–0.91 (CH₃), 1.07–1.57 (CH₂), 2.20–2.56 (CH₂), 3.00–3.40 (O–CH₃), 4.45–5.01 (O–CH₂–O), 6.00–7.12 (m, Ar–H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956.8, 2929.7 (CH), 1752.6 (C=O) cm⁻¹.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 28100 g/mol; M_n = 17000 g/mol; M_p = 28400 g/mol; PDI = 1.65.

6.5.6.2 Copolymerisation von 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und (*R*)-3BOPIC **S***



Exp.-Nr.: AKM 297

Gemäß der AAV5 werden 0.348 g (0.90 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.047 g (0.25 mmol, 0.27 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -98°C durch Zugabe von 0.13 ml (0.02 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.178 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 20 h gibt man 2.3 ml (0.20 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 138 mg (35%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.62–1.62 (m, CH₃, CH₂), 2.24–2.61 (m, CH₂), 3.00–3.47 (br s, O–CH₃), 3.61–3.96 (m, CH₃–CH), 4.43–5.13 (O–CH₂–O), 5.69–7.13 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 27100 g/mol; M_n = 17100 g/mol; M_p = 30300 g/mol; PDI = 1.58.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 79 : 21 gef.: 78 : 22

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.05 in THF	+64.9	+68.6	+79.3	+153.7	+290.4
c = 1.05 in DCM	-80.5	-83.9	-97.3	-188.0	n.b.

Exp.-Nr.: AKM 392

Gemäß der AAV5 werden 0.484 g (1.26 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.083 g (0.43 mmol, 0.35 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.19 ml (0.03 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.177 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 3.4 ml (0.30 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 15 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 436 mg (77%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.76–1.66 (m, CH₃, CH₂), 2.15–2.67 (m, CH₂), 2.98–3.54 (br s, O-CH₃), 3.61–3.99 (m, CH₃-CH), 4.43–5.10 (m, O-CH₂-O), 5.57–7.13 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 24000 g/mol; M_n = 15000 g/mol; M_p = 22200 g/mol; PDI = 1.60.

[Soldier]:[(R)-3BOPIC]: ber.: 74 : 26 gef.: 75 : 25

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.03 in THF	+53.8	+56.5	+65.7	+128.2	+245.0
c = 1.01 in DCM	-125.5	-131.3	-152.4	-296.2	-567.0

Exp.-Nr.: AKM 282

Gemäß der AAV5 werden 0.330 g (0.856 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.07 g (0.37 mmol, 0.43 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -98°C durch Zugabe von 0.20 ml (0.02 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.122 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2.5 h gibt man 2.5 ml (0.25 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich kurzzeitig eine Trübung bildet.

Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 258 mg (65%) weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.64 (m, CH_3 , CH_2), 2.24–2.60 (m, CH_2), 3.00–3.47 (br s, O-CH_3), 3.60–3.95 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 4.42–5.06 (m, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 5.68–7.11 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 29200 g/mol; M_n = 19900 g/mol, M_p = 24400 g/mol; PDI = 1.46.

[Soldier]:[(R)-3BOPIC]: ber.: 70 : 30 gef.: 71 : 29

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.98 in THF	+46.1	+48.5	+56.5	+111.7	+211.6
c = 0.98 in DCM	-129.2	-135.6	-157.4	-307.2	-595.8

Exp.-Nr.: AKM 393

Gemäß der AAV5 werden 0.444 g (1.15 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.100 g (0.52 mmol, 0.45 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.19 ml (0.03 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.177 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 3.4 ml (0.30 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 15 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 428 mg (79%) weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.69 (m, CH_3 , CH_2), 2.19–2.64 (m, CH_2), 2.97–3.50 (br s, O-CH_3), 3.60–4.00 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 4.41–5.108 (m, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 5.66–7.15 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 22200 g/mol; M_n = 14100 g/mol; M_p = 20500 g/mol, PDI = 1.57.

[Soldier]:[(R)-3BOPIC]: ber.: 69 : 31 gef.: 69 : 31

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.99 in THF	+36.8	+38.5	+44.9	+88.5	+172.0
c = 1.04 in DCM	-171.0	-179.5	-208.4	-406.4	-786.3

Exp.-Nr.: AKM 418

Gemäß der AAV5 werden 0.302 g (0.78 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.097 g (0.51 mmol, 0.65 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.17 ml (0.03 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.156 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 2.6 ml (0.26 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 15 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 268 mg (67%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.74 (m, CH₃, CH₂), 2.26–2.64 (m, CH₂), 3.00–3.52 (br s, O-CH₃), 3.58–3.98 (m, CH₃-CH), 4.44–5.08 (m, O-CH₂-O), 5.66–7.14 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 17000 g/mol; M_n = 11900 g/mol; M_p = 15600 g/mol; PDI = 1.43.

[Soldier]:[(R)-3BOPIC]: ber.: 61 : 39 gef.: 61 : 39

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	+3.2	+3.4	+4.2	+10.0	+23.2
c = 1.02 in DCM	-127.1	-136.6	-169.1	-391.8	-828.7

Exp.-Nr.: AKM 296

Gemäß der AAV5 werden 0.305 g (0.79 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.110 g (0.58 mmol, 0.73 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -98°C durch Zugabe von 0.15 ml (0.03 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.178 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 20 h gibt man 2.7 ml (0.30 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet.

Die Lösung wird nach weiteren 30 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 181 mg (44%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.64–1.65 (m, CH₃, CH₂), 2.30–2.65 m, (CH₂), 3.01–3.48 (br s, O–CH₃), 3.59–3.98 (m, CH₃–CH), 4.46–5.08 (m, O–CH₂–O), 5.68–7.15 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 37300 g/mol, M_n = 23500 g/mol, M_p = 43100 g/mol, PDI = 1.59.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 58 : 42 gef.: 54 : 46

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.07 in THF	-24.4	-27.4	-30.4	-57.0	-105.7
c = 1.07 in DCM	-276.4	-290.9	-338.1	-663.2	-1296.0

Exp.-Nr.: AKM 419

Gemäß der AAV5 werden 0.290 g (0.75 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.151 g (0.79 mmol, 1.05 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.20 ml (0.03 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.156 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 3.1 ml (0.31 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 15 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 331 mg (75%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.55–1.74 (m, CH₃, CH₂), 2.24–2.70 (m, CH₂), 2.98–3.54 (br s, O–CH₃), 3.57–4.00 (m, CH₃–CH), 4.41–5.12 (m, O–CH₂–O), 5.62–7.16 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 23300 g/mol; M_n = 15400 g/mol; M_p = 20200 g/mol; PDI = 1.51.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 49 : 51 gef.: 49 : 51

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.02 in THF	-70.4	-73.5	-84.6	-159.8	-304.5
c = 1.04 in DCM	-358.3	-376.6	-437.9	-860.2	-1705.4

Exp.-Nr.: AKM 194

Gemäß der AAV5 werden 0.160 g (0.42 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.119 g (0.62 mmol, 1.50 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -98°C durch Zugabe von 0.08 ml (0.01 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.127 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2.5 h gibt man 1.0 ml (0.10 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich kurzzeitig eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 60 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 185 mg (66%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.65 (m, CH₃, CH₂), 2.32–2.62 (m, CH₂), 3.03–3.48 (br s, O-CH₃), 3.60–3.95 (m, CH₃-CH), 4.46–5.06 (m, O-CH₂-O), 5.66–7.15 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961.0, 2932.1 (CH), 1749.3 (C=O) cm⁻¹.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 26400 g/mol; M_n = 17900 g/mol, M_p = 29700 g/mol; PDI = 1.47.

[Soldier]:[(R)-3BOPIC]: ber.: 40 : 60 gef.: 38 : 62

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	-170.2	-180.0	-211.3	-412.1	-810.5
c = 1.04 in DCM	-448.6	-473.8	-553.2	-1091.3	-2169.0

Exp.-Nr.: AKM 394

Gemäß der AAV5 werden 0.398 g (1.03 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.355 g (1.86 mmol, 1.80 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.33 ml (0.06 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.177 mmol/ml) polymerisiert.

Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 5.8 ml (0.60 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 15 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 568 mg (75%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.51–1.76 (m, CH₃, CH₂), 2.25–2.65 (m, CH₂), 2.99–3.53 (br s, O–CH₃), 3.56–4.00 (m, CH₃–CH), 4.52–5.13 (m, O–CH₂–O), 5.59–7.16 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 26300 g/mol; M_n = 17200 g/mol; M_p = 23800 g/mol; PDI = 1.53.

[Soldier]:[(R)-3BOPIC]: ber.: 36 : 64 gef.: 36 : 64

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	–191.0	–200.0	–232.6	–456.0	–595.4
c = 1.02 in DCM	–444.5	–466.2	–542.0	–1067.5	–2130.6

Exp.–Nr.: AKM 420

Gemäß der AAV5 werden 0.237 g (0.62 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.275 g (1.44 mmol, 2.34 Äq.) (R)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei –95°C durch Zugabe von 0.26 ml (0.04 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.156 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 4.1 ml (0.41 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 15 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 344 mg (67%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.55–1.76 (m, CH₃, CH₂), 2.30–2.68 (m, CH₂), 3.00–3.52 (br s, O–CH₃), 3.54–3.98 (m, CH₃–CH), 4.43–5.11 (m, O–CH₂–O), 5.58–7.15 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 22900 g/mol; M_n = 15900 g/mol; M_p = 19600 g/mol; PDI = 1.44.

[Soldier]:[(R)-3BOPIC]: ber.: 30 : 70 gef.: 30 : 70

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	-249.7	-262.6	-304.3	-594.5	-1170.8
c = 1.02 in DCM	-511.9	-537.6	-625.1	-1231.7	-2463.2

Exp.-Nr.: AKM 395

Gemäß der AAV5 werden 0.285 g (0.74 mmol, 1 Äq.) 4-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55e** und 0.537 g (2.81 mmol, 3.80 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.40 ml (0.07 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.177 mmol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 7.1 ml (0.70 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 15 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 637 mg (77%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.56–1.78 (m, CH₃, CH₂), 2.32–2.68 (m, CH₂), 3.01–3.52 (br s, O-CH₃), 3.54–4.02 (m, CH₃-CH), 4.41–5.14 (m, O-CH₂-O), 5.56–7.13 (m, Ar-H) ppm.

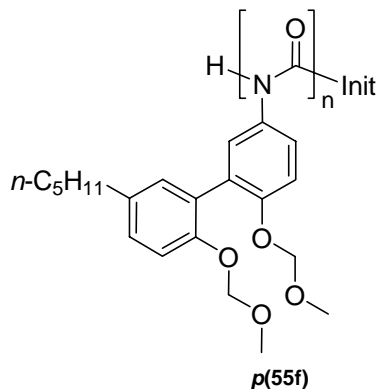
GPC (THF, PS-Std): M_w = 48400 g/mol; M_n = 27200 g/mol; M_p = 60300 g/mol; PDI = 1.78.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 21 : 79 gef.: 19 : 81

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.01 in THF	-456.0	-480.0	-557.8	-1093.0	-2164.6
c = 1.03 in DCM	-621.7	-652.5	-759.1	-1496.3	-2999.2

6.5.7 Polymerisation von Monomer 55f

6.5.7.1 Homopolymerisation von 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl 55f



Exp.-Nr.: AKM 308

Gemäß der AAV5 werden 0.245 g (0.64 mmol, 1 Äq.) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55f** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -78°C durch Zugabe von 0.09 ml (0.013 mmol, 0.02 Äq.) Lithium-Piperidid-Lösung (0.144 mol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 19 h gibt man 1.3 ml (0.13 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu. Die Lösung wird nach weiteren 20 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 20 mg (8%) weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.74–0.94 (CH_3), 1.17–1.62 (CH_2), 2.14–2.49 (CH_2), 3.09–3.41 (O-CH_3), 4.30–5.26 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 6.03–7.15 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 9000 g/mol, M_n = 7500 g/mol, M_p = 7400 g/mol, PDI = 1.20.

Exp.-Nr.: AKM 386.

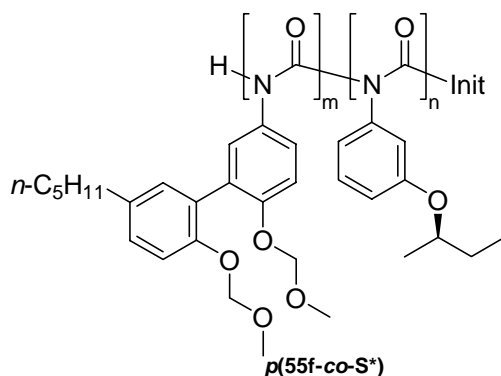
Gemäß der AAV5 werden 0.169 g (0.44 mmol, 1 Äq.) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55f** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -78°C durch Zugabe von 0.07 ml (0.009 mmol, 0.02 Äq.) Natriumdiphenylmethanid-Lösung (0.133 mol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 18 h gibt man 0.88 ml (0.09 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu. Die Lösung wird nach weiteren 20 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer fällt als 43 mg (24%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.65–0.93 (CH₃), 0.98–1.60 (CH₂), 2.05–2.55 (CH₂), 2.55–3.54 (O–CH₃), 4.29–5.29 (O–CH₂–O), 6.01–7.17 (m, Ar–H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2930.0, 2857.0 (CH), 1747.6 (C=O) cm⁻¹.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 8700 g/mol, M_n = 7000 g/mol, M_p = 7100 g/mol, PDI = 1.24.

6.5.7.2 Copolymerisation von 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55f** und (*R*)-3BOPIC **S***



Exp.-Nr.: AKM 414

Gemäß der AAV5 werden 0.348 g (0.90 mmol, 1 Äq.) 5-Isocyanat-2,2'-bis-methoxymethoxy-5'-pentyl-biphenyl **55f** und 0.086 g (0.45 mmol, 0.49 Äq.) (*R*)-3BOPIC **S*** in 2 ml THF (abs.) vorgelegt und bei -95°C durch Zugabe von 0.07 ml (0.03 mmol, 0.02 Äq.) Natriumdiphenylmethanid-Lösung (0.400 mol/ml) polymerisiert. Es entstehen keine Trübung und kein Niederschlag. Nach 2 h gibt man 2.7 ml (0.27 mmol) 0.1 N HCl in MeOH dazu, woraufhin sich kurzzeitig eine Trübung bildet. Die Lösung wird nach weiteren 10 min in 70 ml MeOH gegossen und aus MeOH umgefällt. Das Polymer *p*(**55f-co-S***) fällt als 208 mg (48%) weißes Pulver an.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.53–1.69 (m, CH₃, CH₂), 2.13–2.62 (m, CH₂), 3.05–3.55 (brs, O–CH₃), 3.56–4.03 (m, CH₃–CH), 4.40–5.31 (m, O–CH₂–O), 5.60–7.17 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 21100 g/mol; M_n = 13700 g/mol, M_p = 18300 g/mol; PDI = 1.54.

[Soldier]:[(*R*)-3BOPIC]: ber.: 67 : 33 gef.: 61 : 39

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	+214.1	+225.2	+262.6	+526.6	+1090.2
c = 1.00 in DCM	-74.8	-78.6	-91.1	-176.4	-340.9

6.6 Basischer Abbau der Polymere zu Trimeren

6.6.1 Abbau von Copolymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$

Exp.-Nr.: AKM 347.

Der AAV6 folgend werden 30 mg Copolymer $p(55b_{80}-co-S^*_{20})$ basisch abgebaut. Es werden 33 mg eines farblosen Feststoffs isoliert.

ESI-MS m/z (%): 740 (100, $[M(64)+Na]^+$), 692 (97, $[M(65)+Na]^+$), 644 (67, $[M(66)+Na]^+$), 596 (86, $[M(67)+Na]^+$).

6.6.2 Abbau von Copolymer $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$

Exp.-Nr.: AKM 165.

Der AAV6 folgend werden 75 mg Copolymer $p(55c_{70}-co-S^*_{30})$ basisch abgebaut. Es werden 76 mg eines farblosen Feststoffs isoliert.

ESI-MS m/z (%): 968 (28, $[M(64)+Na]^+$), 845 (100, $[M(65)+Na]^+$), 721 (90, $[M(66)+Na]^+$), 596 (4, $[M(67)+Na]^+$).

6.6.3 Abbau von Copolymer $p(55d_{69}-co-S^*_{31})$

Exp.-Nr.: AKM 345.

Der AAV6 folgend werden 57 mg Copolymer $p(55d_{69}-co-S^*_{31})$ basisch abgebaut. Es werden 63 mg eines farblosen Feststoffs isoliert.

ESI-MS m/z (%): 968 (28, $[M(64)+Na]^+$), 845 (100, $[M(65)+Na]^+$), 721 (96, $[M(66)+Na]^+$), 596 (10, $[M(67)+Na]^+$).

6.6.4 Abbau von Copolymer $p(55e_{69}-co-S^*_{31})$

Exp.-Nr.: AKM 189.

Der AAV6 folgend werden 72 mg Copolymer $p(55e_{69}-co-S^*_{31})$ basisch abgebaut. Es werden 84 mg eines farblosen Feststoffs isoliert.

ESI-MS m/z (%): 1179 (13, $[M(64)+Na]^+$), 985 (71, $[M(65)+Na]^+$), 790 (100, $[M(66)+Na]^+$), 596 (17, $[M(67)+Na]^+$).

6.6.5 Abbau von Copolymer $p(55f_{61}-co-S^*_{39})$

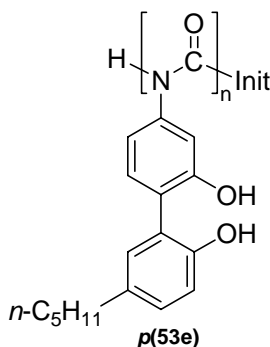
Exp.-Nr.: AKM 422.

Der AAV6 folgend werden 20 mg Copolymer $p(55f_{61}-co-S^*_{39})$ basisch abgebaut. Es werden 18 mg eines farblosen Feststoffs isoliert.

ESI-MS m/z (%): 1179 (23, $[M(64)+Na]^+$), 985 (40, $[M(65)+Na]^+$), 790 (25, $[M(66)+Na]^+$), 596 (12, $[M(67)+Na]^+$).

6.7 Entschützung der Polymere

6.7.1 Herstellung von Homopolymer **p(53e)**



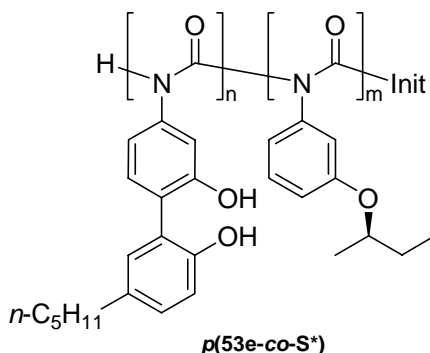
Exp.-Nr.: AKM 432.

Der AAV7 folgend werden 0.621 g (1.61 mmol) Polymer **p(55e)** in 80 ml Dichlormethan gelöst und mit 2.76 ml (32.22 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 553 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.51–1.70 (m, CH₃, CH₂), 2.17–2.71 (m, CH₂), 5.79–7.60 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 1832700 g/mol; M_n = 1352700 g/mol;
M_p = 1730500 g/mol; PDI = 1.35.

6.7.2 Herstellung von Copolymer **p(53e-co-S*)**



Exp.-Nr.: AKM 304.

Der AAV7 folgend werden 0.089 g (0.26 mmol bei einer mittleren Molmasse von 342.7 g/mol) Polymer **p(55e₇₈-co-S*₂₂)** in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.44 ml (5.19 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 104 mg (quant.) eines gelbfarbigen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.55–1.80 (m, CH₃, CH₂), 2.19–2.81 (m, CH₂), 3.70–5.05 (m, CH₃–CH), 5.70–7.50 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 18300 g/mol; M_n = 7300 g/mol; M_p = 11900 g/mol; PDI = 2.50.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.04 in THF	–30.8	–32.0	–37.1	–69.0	–110.9
c = 1.05 in DCM	–32.8	–34.4	–39.5	–73.4	–111.9

Exp.–Nr.: AKM 470.

Der AAV7 folgend werden 0.200 g (0.59 mmol bei einer mittleren Molmasse von 336.9 g/mol) Polymer **p(55e₇₅–co–S*₂₅)** in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.01 ml (11.87 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 197 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.75 (m, CH₃, CH₂), 2.20–2.80 (m, CH₂), 3.73–4.05 (m, CH₃–CH), 5.20–7.60 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 82800 g/mol; M_n = 25100 g/mol, M_p = 31600 g/mol, PDI = 3.30.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.01 in THF	–48.8	–51.2	–59.3	–11.8	–184.8
c = 1.01 in DCM	–60.0	–63.0	–72.6	–135.4	–235.0

Exp.–Nr.: AKM 294.

Der AAV7 folgend werden 0.127 g (0.39 mmol bei einer mittleren Molmasse von 327.2 g/mol) Polymer **p(55e₇₁–co–S*₂₉)** in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.67 ml (7.77 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 123 mg (quant.) eines rosafarbenen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.76–1.67 (m, CH₃, CH₂), 2.30–2.70 (m, CH₂), 3.61–4.02 (m, CH₃–CH), 5.60–7.60 (m, Ar–H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): $M_w = 45000$ g/mol; $M_n = 15100$ g/mol, $M_p = 31500$ g/mol, PDI = 2.98.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.02 in THF	-65.3	-67.7	-78.6	-149.1	-257.6
c = 1.00 in DCM	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Exp.-Nr.: AKM 459.

Der AAV7 folgend werden 0.190 g (0.33 mmol bei einer mittleren Molmasse von 321.4 g/mol) Polymer ***p*(55e₆₉-co-S₃₁^{*})** in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.01 ml (11.82 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 206 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.70\text{--}1.70$ (m, CH₃, CH₂), 2.20–2.80 (m, CH₂), 3.67–4.00 (m, CH₃-CH), 5.60–7.60 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): $M_w = 49400$ g/mol; $M_n = 18800$ g/mol, $M_p = 22700$ g/mol, PDI = 2.63.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	-63.8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
c = 1.00 in DCM	-82.5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Exp.-Nr.: AKM 456.

Der AAV7 folgend werden 0.100 g (0.32 mmol bei einer mittleren Molmasse von 313.6 g/mol) Polymer ***p*(55e₆₁-co-S₃₉^{*})** in 25 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.55 ml (6.38 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 97 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.40\text{--}1.80$ (m, CH₃, CH₂), 2.20–2.80 (m, CH₂), 3.30–4.10 (m, CH₃-CH), 5.20–7.60 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): $M_w = 42200$ g/mol; $M_n = 18100$ g/mol, $M_p = 19600$ g/mol, PDI = 2.33.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	-67.9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
c = 1.00 in DCM	-105.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Exp.-Nr.: AKM 303.

Der AAV7 folgend werden 0.131 g (0.44 mmol bei einer mittleren Molmasse von 296.1 g/mol) Polymer **p(55e₅₄-co-S*₄₆)** in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.76 ml (8.85 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 148 mg (quant.) eines gelbfarbigen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.73–1.85 (m, CH₃, CH₂), 2.20–2.80 (m, CH₂), 3.60–5.04 (m, CH₃-CH), 5.64–7.40 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 14000 g/mol, M_n = 2900 g/mol, M_p = 14200 g/mol, PDI = 4.83.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	-129.7	-136.1	-157.8	-303.6	-546.4
c = 1.01 in DCM	-149.5	-156.1	-180.5	-343.9	-581.6

Exp.-Nr.: AKM 471.

Der AAV7 folgend werden 0.180 g (0.62 mmol bei einer mittleren Molmasse von 288.3 g/mol) Polymer **p(55e₄₉-co-S*₅₁)** in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.07 ml (12.49 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 180 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.80 (m, CH₃, CH₂), 2.25–2.75 (m, CH₂), 3.50–4.10 (m, CH₃-CH), 5.20–7.20 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 82500 g/mol, M_n = 23700 g/mol, M_p = 27200 g/mol, PDI = 3.48.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.01 in THF	-123.3	-129.4	-150.2	-289.8	-540.4
c = 1.02 in DCM	-152.5	-160.1	-185.3	-354.0	-661.5

Exp.-Nr.: AKM 205.

Der AAV7 folgend werden 0.089 g (0.34 mmol bei einer mittleren Molmasse von 265.0 g/mol) Polymer ***p*(55e₃₈-co-S*₆₂)** in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.58 ml (6.72 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 86 mg (quant.) eines farblosen Feststoffes isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.74 (m, CH₃, CH₂), 2.35–2.71 (m, CH₂), 3.65–3.86 (m, CH₃-CH), 5.78–7.17 (m, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3301.7 (OH), 2969.8, 2930.2 (CH), 1748.1 (C=O) cm⁻¹.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 82000 g/mol, M_n = 21400 g/mol, M_p = 30700 g/mol, PDI = 3.83.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.95 in THF	-216.7	-227.9	-284.0	-551.7	-1044.1
c = 0.95 in DCM	-236.6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Exp.-Nr.: AKM 472.

Der AAV7 folgend werden 0.209 g (0.80 mmol bei einer mittleren Molmasse von 261.2 g/mol) Polymer ***p*(55e₃₆-co-S*₆₄)** in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.37 ml (16.01 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 196 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.40–1.80 (m, CH₃, CH₂), 2.30–2.70 (m, CH₂), 3.50–4.10 (m, CH₃-CH), 5.40–7.40 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 70100 g/mol; M_n = 21300 g/mol, M_p = 41300 g/mol, PDI = 3.29.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	-244.9	-257.4	-298.7	-580.9	-1112.7
c = 1.00 in DCM	-314.4	-330.3	-383.1	-740.9	-1421.5

Exp.-Nr.: AKM 473.

Der AAV7 folgend werden 0.204 g (0.82 mmol bei einer mittleren Molmasse von 247.6 g/mol) Polymer **p(55e₃₀-co-S₇₀^{*})** in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.41 ml (16.48 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 208 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.40–1.80 (m, CH₃, CH₂), 2.30–2.76 (m, CH₂), 3.40–4.10 (m, CH₃-CH), 5.00–7.40 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 52100 g/mol; M_n = 20600 g/mol, M_p = 30800 g/mol, PDI = 2.53.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in THF	-296.2	-311.0	-361.2	-703.5	-1358.1
c = 1.00 in DCM	-351.3	-369.6	-428.6	-831.6	-1611.6

Exp.-Nr.: AKM 474.

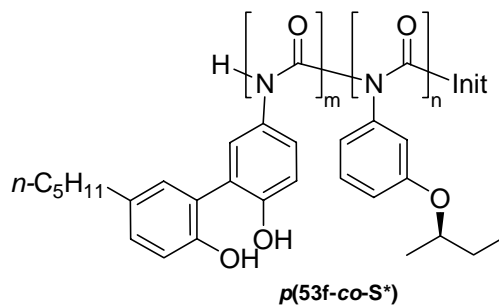
Der AAV7 folgend werden 0.170 g (0.75 mmol bei einer mittleren Molmasse von 228.1 g/mol) Polymer **p(55e₁₉-co-S₈₁^{*})** in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.50 ml (14.91 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 163 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.60–1.80 (m, CH₃, CH₂), 2.33–2.70 (m, CH₂), 3.53–4.05 (m, CH₃-CH), 5.60–7.40 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 89900 g/mol; M_n = 29200 g/mol, M_p = 60100 g/mol, PDI = 3.08.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.97 in THF	-507.2	-533.0	-619.2	-1211.5	-2373.5
c = 1.00 in DCM	-396.6	-417.0	-484.1	-945.7	-1861.3

6.7.3 Herstellung von Copolymer *p*(53f-co-S*)



Exp.-Nr.: AKM 464.

Der AAV7 folgend werden 0.125 g (0.47 mmol bei einer mittleren Molmasse von 267.0 g/mol) Polymer *p*(55f₆₁-co-S*₃₉) in 35 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.80 ml (9.36 mmol, 20 Äq.) TFA-Lösung umgesetzt. Es werden 119 mg (quant.) eines farblosen Feststoffs isoliert.

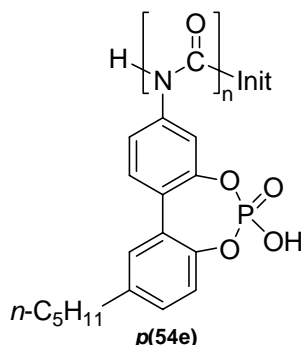
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.40–1.80 (m, CH₃, CH₂), 2.33–2.70 (m, CH₂), 3.50–4.00 (m, CH₃-CH), 5.50–7.20 (m, Ar-H) ppm.

GPC (THF, PS-Std): M_w = 131100 g/mol; M_n = 26000 g/mol, M_p = 34700 g/mol, PDI = 5.04.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.01 in THF	-204.3	-214.6	-249.3	-490.8	-988.7
c = 0.99 in DCM	-302.3	-317.8	-369.2	-726.4	-1468.4

6.8 Synthese von polymeren Phosphorsäurederivaten

6.8.1 Herstellung von Homopolymer **p(54e)**



Exp.-Nr.: AKM 441.

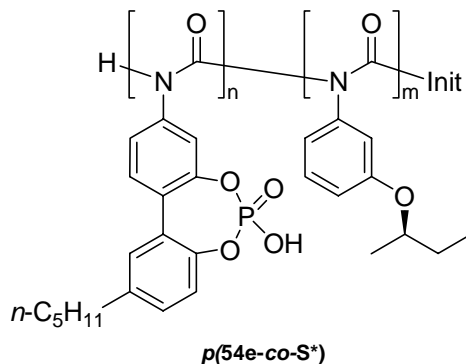
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[179] wird in einen 50 ml-Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler mit Verbindung zur Schlenk-Line 150 mg (0.50 mmol, 1 Äq.) Polymer **p(53e)** in 10 ml abs. DCM bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend werden zunächst 0.07 ml (0.76 mmol, 1.5 Äq.) Phosphoroxychlorid und dann 169.8 mg (1.51 mmol, 3 Äq.) DABCO (gelöst in 1 ml abs. DCM) langsam zugetropft. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der sich aber sofort wieder auflöst. Die Mischung wird für 50 min zum Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den entstandenen farblosen Feststoff nimmt man mit 35 ml einer Mischung aus THF/Wasser (1:1) wieder auf und erhitzt 2 h bei 80°C. Am Ende der Reaktionszeit liegen bei Ausschalten des Magnetrührers zwei Phasen vor. Die organische Phase wird mit einer Spritze abgezogen und auf ca. 60 ml EE gegossen. Es entsteht eine farblose Trübung, die abzentrifugiert wird. Der entstandene farblose Feststoff wird in 2 ml DMSO gelöst und dann auf 60 ml ges. NaHCO₃-Lsg. pipettiert: es entsteht ein farbloser Niederschlag, der abzentrifugiert und getrocknet wird. Der entstandene blass-gelbe Feststoff wird dann in DMSO gelöst und auf 50 ml 2 N HCl gegossen, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Polymer **p(54e)** wird mit 92 mg (51%) als gelbes Glas isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 0.42–1.56 (m, CH₃, CH₂), 6.50–7.50 (m, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (DMSO, 202 MHz, 300 K): δ = 2.84 ppm.

GPC (DMF, PS-Std): $M_w = 1929800$ g/mol; $M_n = 1598600$ g/mol,
 $M_p = 1313100$ g/mol; PDI = 1.21.

6.8.2 Herstellung von Copolymer $p(54e-co-S^*)$



Exp.-Nr.: AKM 465.

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[179] wird in einen 50 ml-Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler mit Verbindung zur Schlenk-Line 160 mg (0.42 mmol freie Hydroxy-Gruppen, 1 Äq.) Copolymer $p(53e_{69}-co-S^*_{31})$ in 7 ml abs. DCM bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend werden zunächst 0.05 ml (0.49 mmol, 1.5 Äq.) Phosphoroxychlorid und dann 110.2 mg (0.98 mmol, 3 Äq.) DABCO (gelöst in 2 ml abs. DCM) langsam zugetropft. Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Die Mischung wird für 50 min zum Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den entstandenen farblosen Feststoff nimmt man mit 35 ml einer Mischung aus THF/Wasser (1:1) wieder auf und erhitzt 2 h bei 80°C. Am Ende der Reaktionszeit liegen bei Ausschalten des Magnetrührers zwei Phasen vor. Die organische Phase wird mit einer Spritze abgezogen und auf ca. 120 ml EE gegossen. Es entsteht eine farblose Trübung, die abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet wird. Polymer $p(54e-co-S^*)$ wird mit 142 mg (76%) als farbloser Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 0.45\text{--}1.72$ (m, CH_3 , CH_2), $3.10\text{--}3.60$ (m, $\text{CH}_3\text{--CH}$), $6.50\text{--}7.50$ (m, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO, 202 MHz, 300 K): $\delta = 3.16$ (s, br, 1P) ppm.

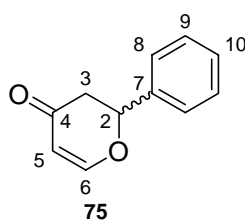
GPC (DMF, PS-Std): $M_w = 407500$ g/mol; $M_n = 185900$ g/mol, $M_p = 469100$ g/mol;
PDI = 2.19.

Drehwert:	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1.00 in DMF	+4.0	+4.2	+4.5	+5.3	n.b.

6.9 Katalysen

6.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hetero-Diels-Alder-Reaktion

In Anlehnung an die Literatur^[133] werden 223 mg (2.10 mmol, 2 Äq.) Benzaldehyd **39** und der Katalysator (0.2 mmol, 0.2 Äq.) in 1 ml abs. Toluol vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Anschließend versetzt man die Lösung mit 230 mg (1.0 mmol, 1 Äq.) 1-Amino-3-siloxy-1,3-butadien **73**. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung mit 4 ml DCM verdünnt und es werden 143 μL (2.0 mmol, 2 Äq.) Acetylchlorid hinzugefügt. Diese Mischung wird für 40 min bei -78°C gerührt und anschließend direkt auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und flashchromatographiert (27 g Kieselgel, PE/EE = 12:1, 260 ml; PE/EE = 10:1, 220 ml; PE/EE = 8:1, 180 ml). Das Produkt 2-Phenyl-2,3-dihydro-pyran-4-on **75** ist ein gelbes Öl. Die Enantiomerenüberschüsse werden mit chiraler HPLC bestimmt. Die entsprechenden Ausbeuten und Enantioselektivitäten findet man in Tabelle 4-6.



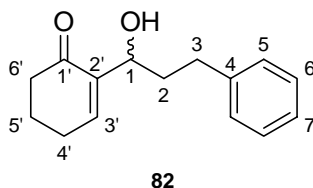
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 2.663 (ddd, 3- H_a), 2.914 (dd, 3- H_b), 5.430 (dd, 2-H), 5.531 (dd, 5-H), 7.484 (d, 6-H), 7.38–7.43 (m, Ph- H_5).

$^2J_{3a,3b}$ = 16.9 Hz, $^3J_{2,3b}$ = 14.5 Hz, $^3J_{2,3a}$ = 3.6 Hz, $^4J_{3a,5}$ = 1.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.1 Hz.

6.9.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Morita-Baylis-Hillman-Reaktion

In Anlehnung an die Literatur^[103] wird eine Lösung des jeweiligen Katalysators (0.1 mmol, 0.1 Äq.) in 1 ml abs. THF in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben auf -78°C abgekühlt. Nacheinander werden nun 96 μL (1.0 mmol, 1.0 Äq.) 2-Cyclohexen-1-on **78**, 0.5 mL (0.5 mmol, 0.5 Äq.) einer 1 M Triethylphosphin-Lösung (in THF) und 140 μL (1.0 mmol, 1 Äq.) 3-Phenylpropionaldehyd **81** zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird auf 0°C temperiert und für eine ausgewählte Zeit unter DC-Kontrolle bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung direkt auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und flashchromatographiert (25 g Kieselgel, PE/EE = 5:1, 240 ml; PE/EE

= 3:1, 320 ml). Die Enantiomerenüberschüsse werden mit chiraler HPLC bestimmt. Die entsprechenden Ausbeuten und Enantioselektivitäten findet man in Tabelle 4-7.

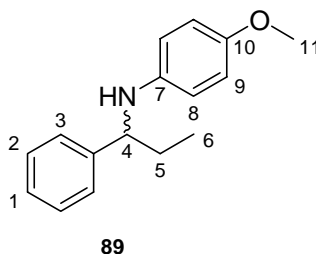


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 1.88–2.02 (m, 2- H_2 , 6'- H_2), 2.34–2.43 (m, 4'- H_2 , 5'- H_2), 2.60–2.70 (m, 3- H_a), 2.75–2.86 (m, 3- H_b), 3.049 (s, br, OH), 4.320 (t, 1-H), 6.853 (t, 3'-H), 7.14–7.30 (m, Ph- H_5).

$^3J_{1,2}$ = 7.3 Hz, $^3J_{3,4'}$ = 4.2 Hz.

6.9.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung von Iminen

In Anlehnung an die Literatur^[105] werden 87 mg (0.36 mmol, 1 Äq.) *N*-(1-Phenylpropyliden)-*p*-anisidin **88**, 130 mg (0.51 mmol, 1.4 Äq.) Hantzsch-1,4-dihydropyridin **85** und der jeweilige Katalysator (0.036 mmol, 0.1 Äq.) in 4 ml abs. Benzol in einem mit Argon gefluteten Kolben gelöst. Die Mischung wird für eine ausgewählte Zeit unter DC-Kontrolle bei 85°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt in Toluol wieder aufgenommen, auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und flashchromatographiert (25 g Kieselgel, PE/EE = 20:1, 210 ml). Das Produkt (4-Methoxy-phenyl)-(1-phenyl-propyl)-amin **89** wird als gelbes Öl isoliert. Die Enantiomerenüberschüsse werden mit chiraler HPLC bestimmt. Die entsprechenden Ausbeuten und Enantioselektivitäten findet man in Tabelle 4-8.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ = 0.936 (t, 6- H_3), 1.70–1.91 (m, 5- H_2), 3.676 (s, 3-H), 4.145 (t, 4-H), 6.43–6.49 (m, 8- H_2), 6.65–6.70 (m, 9- H_2), 7.17–7.32 (m, Ph- H_5).

$^3J_{4,5}$ = 6.7 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.4 Hz.

7 Anhang

7.1 Literatur und Anmerkungen

- [1] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 3726-3748.
- [2] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 5138-5175.
- [3] H. Pellissier, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9267-9331.
- [4] A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, *47*, 4638-4660.
- [5] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [6] G. Bredig, P. S. Fiske, *Biochem. Z.* **1913**, *46*, 7-23.
- [7] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1971**, *10*, 496-497.
- [8] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615-1621.
- [9] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395-2396.
- [10] B. List, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 548-557.
- [11] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243-4244.
- [12] D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304-308.
- [13] J. Seayad, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719-724.
- [14] W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 580-591.
- [15] G. Lelais, D. W. C. MacMillan, *Aldrichim. Acta* **2006**, *39*, 79-87.
- [16] U. H. Dolling, P. Davis, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 446-447.
- [17] A. Nelson, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 1583-1585.
- [18] E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 157-160.
- [19] T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 999-1010.
- [20] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [21] T. J. Dickerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3325-3343.
- [22] L. Pu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1457-1477.
- [23] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1196-1201.
- [24] S. Colonna, H. Molinari, S. Banfi, S. Julia, J. Masana, A. Alvarez, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1635-1641.
- [25] J. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039-4070.
- [26] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [27] E. Yashima, K. Maeda, in *Foldamers: Structure, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 331-366.

-
- [28] Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349-372.
- [29] Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880-11893.
- [30] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11-19.
- [31] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860-1866.
- [32] S. Mayer, R. Zentel, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1973-2013.
- [33] M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe, *Polym. J.* **2003**, *35*, 297-344.
- [34] T. Sato, K. Terao, A. Teramoto, M. Fujiki, *Polymer* **2003**, *44*, 5477-5495.
- [35] E. Yashima, *Anal. Sci.* **2002**, *18*, 3-6.
- [36] M. Reggelen, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5461-5466.
- [37] M. Reggelen, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 1614-1617.
- [38] C. A. Müller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5375-5380.
- [39] M. Hamburger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2009**.
- [40] T. Yamamoto, M. Sugimoto, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, *48*, 539-542.
- [41] K. Maeda, K. Tanaka, K. Morino, E. Yashima, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6783-6785.
- [42] T. Miyabe, Y. Hase, H. Iida, K. Maeda, E. Yashima, *Chirality* **2009**, *21*, 44-50.
- [43] A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 727-746.
- [44] V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3156-3156.
- [45] V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866-873.
- [46] M. N. Berger, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1973**, *C 9*, 269-303.
- [47] J. H. Ahn, Y. D. Shin, G. Y. Nath, S. Y. Park, M. S. Rahman, S. Samal, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4132-4133.
- [48] J.-S. Lee, S.-W. Ryu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2085-2087.
- [49] Y. D. Shin, S. Y. Kim, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2408-2410.
- [50] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5065-5066.
- [51] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1906-1916.
- [52] K. Maeda, N. Yamamoto, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5924-5926.
- [53] Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, E. Yashima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 309-315.
- [54] Y. D. Shin, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Polymer* **2001**, *42*, 7979-7985.
- [55] S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850-8858.
- [56] N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Part A: General Papers* **1965**, *3*, 933-948.
- [57] U. Shmueli, W. Traub, Rosenhec.K, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.* **1969**, *7*, 515-524.
- [58] M. M. Green, J. W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 3139-3154.
- [59] K. Maeda, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1998**, *30*, 100-105.
- [60] J. A. Young, R. C. Cook, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3646-3653.

-
- [61] R. Cook, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1961-1964.
- [62] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, *Polymer* **1999**, *40*, 849-856.
- [63] M. M. Green, R. A. Gross, C. Crosby, F. C. Schilling, *Macromolecules* **1987**, *20*, 992-999.
- [64] M. Kuwata, H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2731-2734.
- [65] R. Cook, R. D. Johnson, C. G. Wade, D. J. O'leary, B. Munoz, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3454-3458.
- [66] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1046-1052.
- [67] L. Lecomte, V. Desreux, *Polymer* **1975**, *16*, 765-767.
- [68] Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayash, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1968**, *6*, 1087-1096.
- [69] M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4941-4942.
- [70] C. A. Khatri, Y. Pavlova, M. M. Green, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6991-6995.
- [71] Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, E. Yashima, *Polym. J.* **1993**, *25*, 391-396.
- [72] Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, E. Yashima, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1994**, *32*, 309-315.
- [73] M. Goodman, S. C. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398-402.
- [74] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065.
- [75] M. M. Green, S. Lifson, A. Teramoto, *Chirality* **1991**, *3*, 285-291.
- [76] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 974-980.
- [77] K. Hino, K. Maeda, Y. Okamoto, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 361-367.
- [78] M. M. Green, M. P. Reidy, R. J. Johnson, G. Darling, D. J. O'leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [79] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, S. K. Jha, C. Andreola, M. P. Reidy, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6362-6368.
- [80] K. Maeda, M. Matsunaga, H. Yamada, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1997**, *29*, 333-338.
- [81] S. K. Jha, K. S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1665-1673.
- [82] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. P. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181-4182.
- [83] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2488-2492.
- [84] K. S. Cheon, J. V. Selinger, M. M. Green, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 1482-1485.
- [85] K. Tang, M. M. Green, K. S. Cheon, J. V. Selinger, B. A. Garetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7313-7323.
- [86] G. Snatzke, *Chem. Unserer Zeit* **1982**, *16*, 160-168.
- [87] G. Snatzke, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 78-87.
- [88] G. Snatzke, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1968**, *7*, 14-25.
- [89] K. P. Wong, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, A573-A578.
- [90] G. Bringmann, T. Bruhn, K. Maksimenka, Y. Hemberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2717-2727.

-
- [91] K. Yoshiba, R. Hama, A. Teramoto, N. Nakamura, K. Maeda, Y. Okamoto, T. Sato, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3435-3440.
- [92] A. J. Bur, D. E. Roberts, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 406-420.
- [93] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, S. Lifson, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1016-1024.
- [94] N. Okamoto, F. Mukaida, H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, S. Lifson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2878-2884.
- [95] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5164-5166.
- [96] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26-33.
- [97] S. Dörr, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2003**.
- [98] N. Zipf, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2009**.
- [99] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry, M. Yamanaka, *Synlett* **2002**, 1561-1578.
- [100] M. Oki, *Topics In Stereochemistry* **1983**, *14*, 1-81.
- [101] G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 5384-5427.
- [102] M. T. Reetz, T. Neugebauer, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 179-181.
- [103] N. T. McDougal, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12094-12095.
- [104] Y. Huang, A. K. Unni, A. N. Thadani, V. H. Rawal, *Nature* **2003**, *424*, 146-146.
- [105] M. Rueping, C. Azap, E. Sugiono, T. Theissmann, *Synlett* **2005**, 2367-2369.
- [106] V. Petersen, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt **2007**.
- [107] A. K. Möller, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt **2005**.
- [108] G. D. Zhu, M. A. Staeger, S. A. Boyd, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3345-3348.
- [109] F. Blume, S. Zemolka, T. Fey, R. Kranich, H. G. Schmalz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 868-883.
- [110] G. W. Kabalka, V. Namboodiri, L. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 775-775.
- [111] H. Iijima, Y. Endo, K. Shudo, T. Okamoto, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4981-4985.
5-Nitro-biphenyl-2,2'-diol ist hier aber nur eines von vielen Abbauprodukten in einer thermolytischen Reaktion.
- [112] W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3 ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**.
- [113] M. Müller, R. Zentel, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4404-4406.
- [114] M. Müller, R. Zentel, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1609-1617.
- [115] J. Li, G. B. Schuster, K. S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2603-2612.
- [116] S. Mayer, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1675-1682.
- [117] E. Bunnenberg, K. Mislow, A. Moscovitz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2823-&.
- [118] L. Hough, J. K. N. Jones, W. H. Wadman, *J. Chem. Soc.* **1952**, 796-800.
- [119] K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. Obrien, P. Rutkin, C. Djerassi, J. Weiss, D. H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1455-1478.
- [120] K. Mislow, C. Djerassi, R. Records, E. Bunnenberg, K. Wellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1342-1349.
- [121] M. Klußmann, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2004**.
- [122] Y. D. Shin, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1041-1045.
- [123] T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5744-5758.

-
- [124] H. Yamamoto, K. Futatsugi, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 1924-1942.
- [125] M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45*, 1520-1543.
- [126] L. F. Tietze, G. Kettschau, in *Stereoselective Heterocyclic Synthesis I*, Vol. 189, Springer-Verlag, Berlin, **1997**, pp. 1-120.
- [127] H. Waldmann, *Synthesis* **1994**, 535-551.
- [128] H. Pellissier, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2839-2877.
- [129] K. A. Jorgensen, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2093-2102.
- [130] K. A. Jorgensen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 3558-3588.
- [131] Y. Huang, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9662-9663.
- [132] A. N. Thadani, A. R. Stankovic, V. H. Rawal, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5846-5850.
- [133] A. K. Unni, N. Takenaka, H. Yamamoto, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1336-1337.
- [134] Y. Huang, V. H. Rawal, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3321-3323.
- [135] D. Basavaiah, A. J. Rao, T. Satyanarayana, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 811-891.
- [136] D. Basavaiah, K. V. Rao, R. J. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1581-1588.
- [137] D. Basavaiah, P. D. Rao, R. S. Hyma, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8001-8062.
- [138] G. Masson, C. Housseman, J. P. Zhu, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, *46*, 4614-4628.
- [139] N. T. McDougal, W. L. Trevellini, S. A. Rodgen, L. T. Kliman, S. E. Schaus, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1231-1240.
- [140] C. K. W. Kwong, R. Huang, M. Zhang, M. Shi, P. H. Toy, *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 2369-2376.
- [141] R. Noyori, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [142] M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2045-2061.
- [143] S. G. Ouellet, A. M. Walji, D. W. C. Macmillan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1327-1339.
- [144] S. J. Connon, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3407-3417.
- [145] M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781-3783.
- [146] S. Hoffmann, A. M. Seayad, B. List, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 7424-7427.
- [147] R. I. Storer, D. E. Carrera, Y. Ni, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 84-86.
- [148] S. J. Connon, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45*, 3909-3912.
- [149] M. Terada, *Chem. Commun.* **2008**, 4097-4112.
- [150] G. Adair, S. Mukherjee, B. List, *Aldrichim. Acta* **2008**, *41*, 31-39.
- [151] T. Akiyama, J. Itoh, K. Yokota, K. Fuchibe, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 1566-1568.
- [152] D. Uraguchi, M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5356-5357.
- [153] Bisher veröffentlichte polymere Phosphorsäuren waren unlöslich in organischen Lösungsmitteln: M. Bartoszek, M. Beller, J. Deutsch, M. Klawonn, A. Kockritz, N. Nemati, A. Pews-Davtyan, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1316-1322.
- [154] K. Maeda, S. Tamaki, K. Tamura, E. Yashima, *Chem.-Asian J.* **2008**, *3*, 614-624.
- [155] M. P. Reidy, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4225-4234.
- [156] M. Sisido, M. P. Reidy, M. M. Green, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6860-6862.
- [157] G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5618-5626.
- [158] W. L. G. Gent, *J. Chem. Soc.* **1957**, 58-62.

-
- [159] A. A. Maryott, M. E. Hobbs, P. M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 659-663.
- [160] K. Maeda, H. Mochizuki, M. Watanabe, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7639-7650.
- [161] A. Teramoto, K. Terao, Y. Terao, N. Nakamura, T. Sato, M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12303-12310.
- [162] H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1980**, 13, 345-352.
- [163] G. Conio, E. Bianchi, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, *Macromolecules* **1984**, 17, 856-861.
- [164] M. N. Berger, B. M. Tidswell, *J. Polym. Sci., Part C: Polymer Symposium* **1972**, 1973, 1063-1075.
- [165] O. Baudoin, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4223-4229.
- [166] A. Goodwin, B. M. Novak, *Macromolecules* **1994**, 27, 5520-5522.
- [167] J. Kim, B. M. Novak, A. J. Waddon, *Macromolecules* **2004**, 37, 1660-1662.
- [168] D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2196-2197.
- [169] H. Z. Tang, E. R. Garland, B. M. Novak, J. T. He, P. L. Polavarapu, F. C. Sun, S. S. Sheiko, *Macromolecules* **2007**, 40, 3575-3580.
- [170] T. Ishikawa, T. Isobe, *Chem.-Eur. J.* **2002**, 8, 553-557.
- [171] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 5 ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
- [172] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 188-196.
- [173] S. A. Kozmin, S. He, V. H. Rawal, *Org. Synth.* **2002**, 78, 152-155.
- [174] M. A. Zolfigol, M. Safaiee, *Synlett* **2004**, 827-828.
- [175] D. Pei, Z. Y. Wang, S. Y. Wei, Y. Zhang, J. Sun, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5912-5915.
- [176] M. Susse, S. Johne, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 457-470.
- [177] J. S. Nowick, D. L. Holmes, G. Noronha, E. M. Smith, T. M. Nguyen, S. L. Huang, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3929-3934.
- [178] F. Fabris, O. DeLucchi, V. Lucchini, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7156-7164.
- [179] R. Holzwarth, R. Bartsch, Z. Cherkaoui, G. Solladie, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3536-3541.

Anna Karina Möller
Rheinstr. 329
64295 Darmstadt

Darmstadt, 21. Oktober 2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Anna Karina Möller

Anna Karina Möller
Rheinstr. 329
64295 Darmstadt

Darmstadt, 21. Oktober 2009

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Anna Karina Möller

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Anna Karina Möller
Geburtsdatum	03. November 1979
Geburtsort	Fulda
Anschrift	Rheinstr. 329 64295 Darmstadt

Schulausbildung

08/1986 – 07/1990	Grundschule Hattenhof
08/1990 – 06/1999	Marienschule Fulda, Gymnasium für Mädchen Abschluss: Abitur

Studium

10/1999 – 02/2005	Studium der Chemie (Diplom) an der Technischen Universität Darmstadt
08/2004 – 02/2005	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Reggelin <i>„Studien zur Synthese von Biphenol-substituierten helikal-chiralen Polyisocyanaten“</i> Abschluss: Diplom-Ingenieurin (Chemie)
seit 04/2005	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Reggelin im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms <i>„Organokatalyse“</i> (SPP1179)

Darmstadt, 21. Oktober 2009

Anna Karina Möller

Polymerübersicht

